

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

Influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades físicas de películas delgadas y heteroestructuras basadas en β -FeSe

Maria Victoria Ale Crivillero
Doctorando

Dr. Julio Guimpel
Director

Miembros del Jurado

Dra. Yanina Fasano

Dr. Facundo Castro

Dra. Victoria Bekeris

Marzo de 2019

División Bajas Temperatura – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Índice de contenidos

Índice de contenidos	iii
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	xi
Resumen	xiii
Abstract	xvii
1. Introducción	1
1.1. Objetivos generales	1
1.2. Mesoestructuras	2
1.2.1. Películas delgadas	2
1.3. Sistemas basados en calcogenuros de hierro	4
1.3.1. Nociones básicas sobre superconductividad	5
1.3.2. Superconductores basados en Fe	6
1.3.3. β -FeSe	8
1.3.4. Películas delgadas de β -FeSe	12
1.3.5. Transición superconductor-aislante	13
2. Técnicas experimentales:	15
2.1. Fabricación de muestras	15
2.1.1. Sputtering	16
2.1.2. Blancos	19
2.2. SEM y EDS	20
2.2.1. SEM	21
2.2.2. EDS	21
2.3. XRD y XRR	23
2.4. Mediciones de transporte	26
2.5. Mediciones de Magnetización	28
2.6. AFM	29

2.7. TEM	31
2.8. RBS	32
3. Fabricación y optimización de las propiedades físicas de películas delgadas de β-FeSe	35
3.1. Descripción general	35
3.2. Serie 1: Experimentos preliminares	37
3.3. Serie 2: Indicios de superconductividad	37
3.3.1. Serie 2-I	37
3.3.2. Serie 2-II	43
3.4. Serie 3: Optimización de las propiedades superconductoras	44
3.4.1. Serie 3-I:	44
3.4.2. Serie 3-II	46
3.4.3. Serie 3-III	48
3.4.4. Serie 3-IV	49
3.5. Serie 4: Exploración integral	50
3.6. Conclusiones	52
4. Influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de β-FeSe	55
4.1. Transición superconductor-aislante	55
4.1.1. Evolución estructural	57
4.1.2. Evolución de la mesoestructura	61
4.2. Origen del comportamiento aislante en películas delgadas epitaxiales de β -FeSe	65
4.3. Propiedades de transporte de películas delgadas texturadas de β -FeSe	72
4.3.1. Propiedades de transporte eléctrico en el estado normal	72
4.3.2. Propiedades superconductoras: H_{c2} y anisotropía	79
4.3.3. Dependencia angular de propiedades superconductoras	81
4.4. Conclusiones	83
5. Hacia el desarrollo de heteroestructuras basadas en β-FeSe	85
5.1. Descripción general	85
5.2. <i>Estrategia I</i> : Recocidos en atmósfera controlada	87
5.2.1. Recocidos <i>ex situ</i>	87
5.2.2. Recocidos <i>in situ</i>	88
5.3. <i>Estrategia II</i> : Implantación con iones de Li^+	89
5.4. <i>Estrategia III</i> : (a) Estudio de la interfase FeSe/ $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$	91
5.4.1. Monocristales <i>bulk</i> de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$	92
5.4.2. Películas delgadas de β -FeSe sobre monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$	94

5.5. <i>Estrategia III</i> : (b) Estudio de la interfase FeSe/Fe ₃ O ₄	98
5.5.1. Películas delgadas de Fe ₃ O ₄	98
5.5.2. Bicapas FeSe/Fe ₃ O ₄ /STO y FeSe/Fe ₃ O ₄ /MgO	101
5.6. <i>Estrategia IV</i> : Fabricación de superredes de (FeSe _m /STO _n) \times <i>N</i>	102
5.7. Conclusiones	105
6. Conclusiones	107
A. Apéndice: Información cristalográfica	111
Bibliografía	113
Publicaciones	121
Agradecimientos	123

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de zona de estructura de Anders	4
1.2.	Diagramas de fases $H - T$ esquemáticos de superconductores tipo I y tipo II.	6
1.3.	Estructura cristalina de la fase β -FeSe.	8
1.4.	Representación esquemática de diagramas de fases de sistemas basados en β -FeSe	9
1.5.	Nuevo diagrama de fases de FeSe en función del dopaje electrónico. . .	12
1.6.	Transición superconductor-aislante (SIT) en películas delgadas de FeSe. .	14
2.1.	Esquema simplificado del proceso de <i>sputtering</i> con una de las geometrías de campo posibles en la configuración <i>magnetron sputtering</i> . . .	16
2.2.	Sistemas de (a) calefacción y (b) de posicionamiento del equipo de <i>sputtering</i> ALCATEL utilizado en esta Tesis.	17
2.3.	Definición de la configuración de Bragg-Bentano y de los grados de libertad en el difractómetro <i>PANalytical Empyrean</i>	24
2.4.	Representación esquemática de mediciones típicas de XRR y XRD en películas delgadas	25
2.5.	Esquemas de las configuraciones de contactos eléctricos empleadas. . .	27
2.6.	Señal de salida SQUID correspondiente al desplazamiento de un dipolo magnético a través de las espiras.	29
2.7.	Comparación esquemática de dos superficies con rugosidades R_q semejantes, pero con frecuencias espaciales diferentes.	30
2.8.	Esquema de un espectro típico de RBS.	32
3.1.	Caracterización de muestras de la denominada <i>Serie 2-I</i>	39
3.2.	Propiedades de transporte de películas delgadas de la <i>Serie 2-I</i>	41
3.3.	Imágenes SEM de muestras de la <i>Serie 2-I</i>	42
3.4.	Caracterización de la muestra <i>FeSe028</i> ($t = 400$ nm, $T_s = 530^\circ\text{C}$ y STO) perteneciente a la <i>Serie 3-I</i> , con propiedades superconductoras óptimas. .	45
3.5.	(Izquierda) $T_{c,on}$ en función de T_s de muestras de la <i>Serie 3-II</i> . (Derecha) Ancho a altura mitad (FWHM) de barridos ω en función de T_s	47

3.6. Difractogramas θ - 2θ de muestras de la <i>Serie 3-II</i>	48
3.7. Imágenes SEM de vista superior de muestras de la serie #3-ii, correspondientes a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) $T_s = 580^\circ\text{C}$ (b) $T_s = 630^\circ\text{C}$ (b) $T_s = 680^\circ\text{C}$	48
3.8. Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(280\text{ K})$) en función de la temperatura de algunas muestras de la <i>Serie 3-III</i> . El conjunto de muestras ha sido fabricado empleando MgO como sustrato con las siguientes temperaturas de crecimiento de $T_s = 420, 480$ y 530°C . El recuadro derecho es una ampliación en la zona de bajas temperaturas.	49
3.9. Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(250\text{ K})$) en función de la temperatura con el espesor como parámetro. El conjunto de muestras ha sido fabricado con una temperatura de crecimiento de $T_s = 530^\circ\text{C}$ empleando STO como sustrato.	50
3.10. Resistencia normalizada, $\rho(T)/\rho(250\text{ K})$, en función de la temperatura de películas delgadas pertenecientes a la <i>Serie 4</i>	51
3.11. Caracterización estructural de una película delgada epitaxial de β -FeSe no superconductora.	52
4.1. Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(250\text{ K})$) en función de la temperatura con el espesor nominal como parámetro. Muestras fabricadas con una temperatura de sustrato de 530°C empleando STO (a) y MgO (b) como sustrato.	56
4.2. Estudio de la evolución estructural fuera del plano de la transición superconductor-aislante.	57
4.3. Textura en el plano de muestras fabricadas sobre STO.	59
4.4. Textura en el plano de muestras fabricadas sobre MgO.	61
4.5. Imágenes SEM de vista superior de muestras de diferentes espesores fabricadas sobre STO a $T_s = 530^\circ\text{C}$: (a) $t \sim 400\text{ nm}$ y (b) $t \sim 60\text{ nm}$. En la <i>Fig. (c)</i> se presenta nuevamente el caso de $t \sim 60\text{ nm}$ con mayor magnificación.	62
4.6. Representación tridimensional de la topografía a partir de mediciones AFM de las muestras fabricadas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO y MgO, que exhiben la transición superconductor-aislante.	63
4.7. Imágenes TEM <i>cross-section</i> de baja magnificación de las películas superconductoras: (a) <i>FeSe039a</i> y (b) <i>FeSe036a</i> . La escala de $1\text{ }\mu\text{m}$ es común a ambas imágenes.	64
4.8. Imágenes TEM de mediana y alta resolución de defectos presentes en la muestra <i>FeSe039a</i>	65
4.9. Morfología de muestras epitaxiales aislantes de β -FeSe.	66

4.10. Análisis espectroscópico por EDS de una muestra epitaxial aislante de β -FeSe.	68
4.11. Estudio de las propiedades magnéticas de muestras epitaxiales de β -FeSe aislantes en búsqueda de indicios de un orden magnético asociado a la presencia de superestructuras de vacancias.	69
4.12. Comparación de la dependencia en temperatura de la resistencia eléctrica de muestras de β -FeSe aislantes	70
4.13. Dependencia en temperatura de la resistividad ρ de la película delgada <i>FeSe028</i>	73
4.14. Estudio de la transición estructural-nemática a partir de la dependencia en temperatura de ρ y $d\rho/dT$ en muestras con distintos grados de desorden.	74
4.15. Magnetorresistencia transversal en función de la temperatura de la película delgada texturada <i>FeSe028</i>	75
4.16. Magnetorresistencia transversal en función del campo magnético de la película delgada texturada <i>FeSe028</i>	76
4.17. Efecto Hall en la película delgada texturada <i>FeSe028</i>	78
4.18. Propiedades de transporte eléctrico en el estado normal de la muestra <i>FeSe066c</i> , fabricada sobre MgO a $T_s = 360^\circ\text{C}$ ($t \sim 380\text{ nm}$).	79
4.19. Diagrama de fases superconductor de las muestras <i>FeSe028</i> (a) y <i>FeSe066c</i> (b).	80
4.20. Comparación de la anisotropía $\gamma = H_{c2\parallel}(T)/H_{c2\perp}(T)$ en función de $t = T/T_c$ en muestras de β -FeSe con distintos grados de desorden.	81
4.21. Dependencia angular de la resistividad de la muestra <i>FeSe028</i>	82
4.22. Dependencia angular de la temperatura crítica, $T_c^{50\%}$, a 14 T de la muestra <i>FeSe039b</i>	83
5.1. Caracterización morfológica de <i>films</i> de FeSe posteriormente a un recocido <i>in situ</i>	88
5.2. Efecto de la implantación de iones de Li^+ en la resistividad eléctrica del <i>film</i> epitaxial aislante <i>FeSe073I</i>	89
5.3. Efecto de la implantación de iones de Li^+ y el recocido sobre la resistencia eléctrica del <i>film</i> epitaxial aislante <i>FeSe071A</i>	91
5.4. Caracterización de monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$	93
5.5. Imagen SEM de alta magnificación de la superficie de un <i>film</i> FeSe/ $\text{FeTe}_{\text{bulk}}$	94
5.6. Caracterización estructural de <i>films</i> FeSe/ $\text{FeTe}_{\text{bulk}}$	95
5.7. Propiedades de transporte de <i>films</i> FeSe/ $\text{FeTe}_{\text{bulk}}$	96
5.8. Caracterización estructural de <i>films</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	99
5.9. Imágenes SEM de <i>films</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	99

5.10. Resistencia en función de la temperatura de <i>films</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	100
5.11. Propiedades magnéticas de <i>films</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	101
5.12. Resistencia normalizada en función de temperatura de las bicapas $\text{FeSe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{FeSe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	102
5.13. Imágenes TEM de campo claro de la superred A $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times (N = 20)$	103
5.14. XRR y XRD de la superred A $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times (N = 20)$	104
6.1. Diagrama de fases esquemático de las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de $\beta\text{-FeSe}$ fabricadas por <i>sputtering</i>	108

Índice de tablas

2.1. Tabla con valores de algunas propiedades físicas relevantes de los sustratos empleados.	19
2.2. Líneas características y <i>electron range</i> de algunos elementos químicos relevantes en mediciones EDS.	23
4.1. Tabla de parámetros obtenidos a partir del ajuste VRH 3D en muestras aislantes.	71

Resumen

El β -FeSe, perteneciente a la familia de superconductores basados en Fe (FeSC), destaca notablemente como un sistema rico para estudiar fenómenos físicos emergentes pertenecientes a la frontera del conocimiento. Este material superconductor, caracterizado por una estructura tetragonal relativamente simple, posee una estructura electrónica multibanda compleja. Exhibe además algunas características disruptivas, como la formación a bajas temperaturas de una fase nemática no magnética que desafía muchos de los esquemas teóricos propuestos para describir a los FeSC. Posee una temperatura crítica superconductora relativamente baja de 9 K la cual es, sin embargo, muy susceptible a aumentar, por ejemplo con presión hidrostática o *stress* residual. En el año 2012 se han reportado aumentos sorprendentes del orden de 50 K en capas ultrafinas de β -FeSe sobre sustratos de SrTiO_3 que implicaron un nuevo récord para los FeSC y la intensificación del estudio sobre películas delgadas.

El propósito general del presente trabajo fue la investigación experimental de las propiedades físicas de sistemas mesoestructurados basados en β -FeSe. Con tal fin, emprendimos la tarea de fabricar por *sputtering* películas delgadas y heteroestructuras artificiales complejas como multicapas y superredes. Para caracterizar las muestras empleamos diferentes técnicas complementarias, con especial énfasis en la correlación entre las propiedades de transporte y las características estructurales en las escalas atómicas y mesoscópicas.

Para fabricar y optimizar las propiedades de películas delgadas de β -FeSe crecidas por *sputtering* realizamos una exploración amplia e integral del espacio de parámetros de control asociados al proceso de crecimiento. De este modo, avanzamos de forma iterativa, consiguiendo optimizar las propiedades de las muestras. Obtuvimos muestras superconductoras texturadas con propiedades semejantes a las observadas en muestras macroscópicas. En el rango de espesores nominales de 300 nm, conseguimos un *onset* superconductor a $T_{c,\text{on}} \sim 12$ K, lo que implica un aumento significativo respecto a los valores reportados en monocristales macroscópicos de muy buena calidad (~ 9 K) y con *films* obtenidos por *sputtering* (~ 10 K).

Mediante un análisis detallado de la influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades de transporte eléctrico revelamos la susceptibilidad de los sistemas basados en β -FeSe a modificarse debido a distintos tipos de perturbacio-

nes. Esta versatilidad nos permitió estudiar diferentes fenómenos físicos. Por ejemplo, al disminuir el espesor nominal de los *films* observamos un *crossover* superconductor-aislante. Por otro lado, encontramos que *films* monocristalinos tetragonales delgados de β -FeSe pueden no presentar superconductividad y ser aislantes.

A partir de la evolución asociada al cambio de espesor, estudiamos el *crossover* superconductor-aislante, develando el origen del mismo. En general, concomitante a dicho *crossover* existe una compleja evolución estructural y morfológica. Dentro de un esquema de crecimiento tipo Volmer-Weber, las islas iniciales están caracterizadas por una naturaleza epitaxial. Al aumentar el espesor nominal, la tensión relaja emergiendo un régimen texturado. Esto implica que la percolación de granos es condición necesaria para que el mecanismo de conducción macroscópico refleje la naturaleza semimetálica y superconductora del β -FeSe. Además, mostramos que en muestras monocristalinas la naturaleza aislante emerge correlacionada con una importante distorsión estructural.

Por otro lado, probamos la influencia del desorden asociado a una morfología texturada sobre algunas propiedades de transporte atribuidas a detalles sutiles de la estructura electrónica multibanda del β -FeSe. En el estado normal, encontramos que algunas características distintivas de la fase nemática como cambios en la resistividad, magnetorresistencia transversal positiva y una inversión de signo del coeficiente Hall, son robustas frente al tipo y grado de desorden presente en los *films*. Sin embargo, no observamos otros indicios como un efecto Hall no lineal. El carácter multibanda también se manifiesta en las propiedades superconductoras, por ejemplo en una anisotropía dependiente de temperatura. El grado de desorden se refleja en una anisotropía intermedia entre muestras monocristalinas macroscópicas con y sin mezclas de fases.

Motivados por la perspectiva de inducir nuevos fenómenos físicos, propusimos usar capas de β -FeSe en la construcción de heteroestructuras artificiales complejas como multicapas y superredes. Abordamos diferentes estrategias con el fin de desarrollar dicha capacidad experimental. Por un lado, buscamos inducir superconductividad en muestras aislantes monocristalinas de β -FeSe. Además, estudiamos efectos de interfase entre el FeSe y otros materiales candidatos a formar parte de las heteroestructuras complejas como el FeTe y el Fe_3O_4 . Encontramos indicios claros de que la implantación de iones de Li^+ en muestras aislantes es una estrategia apropiada para modificar la densidad de portadores de carga y por lo tanto surge como una táctica viable para eventualmente inducir superconductividad en las mismas. Por otro lado, como primer paso para estudiar efectos de interfase entre el β -FeSe y el $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ logramos depositar, al menos parcialmente, FeSe sobre monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, encontrando indicios de superconductividad. Sin embargo, aún persisten ciertos desafíos como el control de la interdifusión y evitar la degradación de los cristales de FeTe debido al proceso. Para estudiar los efectos de interfase entre β -FeSe y Fe_3O_4 , fabricamos bicapas de FeSe/ Fe_3O_4 . Los resultados obtenidos sugieren que las propiedades de transporte de la

capa de FeSe se ven afectadas por la intensidad de la transición de Verwey propia del óxido.

Dimos los primeros pasos hacia la fabricación de superredes de FeSe/STO. Este tipo de heteroestructura ha sido sugerida como una plataforma prometedora para desarrollar superconductividad de alta temperatura crítica. Construimos satisfactoriamente heteroestructuras complejas constituidas por arreglos periódicos de capas de FeSe y STO de unas pocas celdas unidad, resultado inédito, con perspectivas razonables de optimizar la epitaxialidad y llegar al límite de una sola celda unidad de FeSe. Si bien, en esta etapa inicial no encontramos indicios de superconductividad, nuestros resultados sugieren que dopar electrónicamente estas superredes es una vía plausible para inducir superconductividad en las mismas.

Palabras clave: β -FeSe, PELÍCULAS DELGADAS, HETEROESTRUCTURAS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, PROPIEDADES DE TRANSPORTE, SUPERCONDUCTIVIDAD.

Abstract

The compound β -FeSe, belonging to the Fe-based superconductors family (FeSC), stands out as a rich system to study emergent phenomena at the frontier of knowledge. This superconducting material, characterized by a relatively simple tetragonal structure, has a complex multi-band electronic structure. It also exhibits some disruptive characteristics, such as the formation at low temperatures of a nonmagnetic nematic phase that challenges many of the theoretical scenarios proposed to describe FeSC. It has a relatively low superconducting critical temperature of 9 K which is, however, very susceptible to increase, for example with hydrostatic pressure or residual stress. In the year 2012 surprising increases in the order of 50 K which intensified the study on thin films were reported in extremely thin films of β -FeSe grown on SrTiO₃, implying a new record for the FeSC.

The general objective of this work was the experimental investigation of the physical properties of mesostructured systems based on FeSe. To do so, we undertook the task of growing sputtered thin films and complex artificial heterostructures such as multilayers and superlattices. To characterize the samples, we used different complementary techniques, with particular emphasis on the correlation between the transport properties and the structural characteristics in the atomic and mesoscopic scales.

To fabricate and optimize the properties of β -FeSe sputtering grown thin films, we performed a comprehensive and integral exploration of the space of control parameters associated with the growth process. In this way, we progressed iteratively, achieving the optimization of the samples's properties. We obtained textured superconducting samples with properties similar to those observed in macroscopic samples. In the nominal thickness range of 300 nm, we found a superconducting onset at $T_{c,on} \sim 12$ K, which implies a significant increase with respect to the values reported in macroscopic high-quality samples (~ 9 K) and in films obtained by sputtering (~ 10 K).

By means of a detailed analysis of the influence of the crystalline structure and the mesostructure on the electric transport properties, we revealed the susceptibility of the β -FeSe based systems to be modified due to different types of perturbations. This versatility allowed us to study different physical phenomena. For example, decreasing the nominal thickness of the films we observed a superconducting-insulating crossover. On the other hand, we found that tetragonal single-crystalline thin films of FeSe may

not exhibit superconductivity and be insulating.

From the evolution associated with the change in thickness, we study the superconductor to insulator crossover, revealing its origin. In general, concomitant to the mentioned crossover there is a complex structural and morphological evolution. Within a Volmer-Weber type growth scheme, in the early stage, the islands are characterized by an epitaxial nature. By increasing the nominal thickness, the tension relaxes by emerging a textured regime. This implies that percolation is a necessary condition for the macroscopic conduction mechanism to reflect the semimetallic and superconducting nature of β -FeSe. We show that the insulating nature of the monocrystalline samples emerges correlated with significant structural distortion. Additionally, we show that the insulating nature of the monocrystalline samples emerges correlated with a significant structural distortion.

On the other hand, we investigate the influence of the disorder associated with a textured morphology on some transport properties attributed to subtle details of the multi-band electronic structure of the β -FeSe. In the normal state, we find that some distinctive characteristics of the nematic phase as changes in the resistivity, a positive transverse magnetoresistance and a sign reversal of the Hall coefficient are robust against the type and degree of disorder present in the films. Nevertheless, we do not observe other features as a non-linear Hall effect. The multi-band character also manifests in the superconducting properties, for example in a temperature-dependent anisotropy.

Motivated by the perspective of inducing new phenomena, we proposed to use layers of β -FeSe in the construction of complex artificial heterostructures as multilayers and superlattices. We tried different strategies to develop this capability. On the one hand, we sought to induce superconductivity in monocrystalline insulating samples of β -FeSe. Moreover, we studied the interface effects between β -FeSe and other materials that might be part of the complex heterostructures, such as FeTe and Fe₃O₄. We found clear evidence that the implantation of Li⁺ ions in insulating samples is an appropriate strategy to modify the density of carriers and therefore arises as a viable tactic to eventually induce superconductivity. On the other hand, as a first step to study interface effects between the β -FeSe and Fe_{1+ δ} Te we managed to deposit FeSe onto Fe_{1+ δ} Te single-crystals, finding signs of superconductivity. However, some specific challenges persist such as the control of interdiffusion and how to avoid the degradation of FeTe crystals due to the process. To study the interface effects between β -FeSe and Fe₃O₄, we fabricated FeSe/Fe₃O₄ bilayers. The results suggest that the transport properties of the β -FeSe layer are affected by the intensity of the Verwey transition of the oxide.

We took the first steps towards the fabrication of FeSe/STO superlattices. This type of heterostructure has been suggested as a promising platform for developing high-

temperature superconductivity. We successfully constructed complex heterostructures consisting of periodic arrays of FeSe and STO layers of few unit cells, a novel result. There are reasonable perspectives to optimize the epitaxial nature of the layers and reach the limit of a single unit cell of FeSe. Although at this initial stage, we did not find signs of superconductivity, our results suggest that electronic doping of these superlattices is a plausible way to induce superconductivity.

Keywords: β -FeSe, THIN FILMS, HETEROSTRUCTURES, STRUCTURAL CHARACTERIZATION, TRANSPORT PROPERTIES, SUPERCONDUCTIVITY.

Capítulo 1

Introducción

“Iron is still hot!”

— H. Hosono et al., 2018 [1]

Este capítulo introductorio establece un marco conceptual que permite contextualizar la relevancia de los objetivos planteados para esta tesis doctoral. Partiendo de ideas y nociones generales, el aumento gradual de la especificidad de los tópicos permitirá presentar los sistemas mesoestructurados basados en calcogenuros de Fe.

En primer lugar, se describen brevemente los objetivos generales que motivaron el desarrollo de este trabajo. En la segunda sección, se describen la variedad y la importancia de las mesoestructuras en el estudio de la materia condensada, destacando particularmente la versatilidad de las películas delgadas. La siguiente sección está dedicada a la presentación de los sistemas materiales en estudio, los calcogenuros de Fe, pertenecientes a la nueva y estimulante familia de los superconductores basados en Fe. En particular, profundizaremos en el caso paradigmático del β -FeSe mencionando los antecedentes más sobresalientes reportados.

1.1. Objetivos generales

El propósito del presente trabajo es la investigación experimental de las propiedades físicas de sistemas mesoestructurados basados en calcogenuros de Fe. Con tal fin se emprendió la tarea de fabricar películas delgadas y heteroestructuras como bicapas y superredes. Las propiedades macroscópicas de estos sistemas están íntimamente correlacionadas con las características estructurales a escala atómica y mesoscópica. La versatilidad de dichos materiales nos permitirá estudiar fenómenos físicos en diferentes regímenes cuya investigación pertenece a la frontera del conocimiento. Por un lado, estudiaremos propiedades intrínsecas de un material superconductor de vanguardia como el β -FeSe. Por otro lado, la manipulación y el confinamiento nos permitirán inducir

cambios drásticos como en el caso de la transición superconductor-aislante.

1.2. Mesoestructuras

La física estudiada en esta tesis está íntimamente relacionada con la compleja organización de estructuras en la materia condensada. El concepto de orden, que cumple un rol fundamental, implica la repetición espacial de un patrón, definiendo de este modo una escala de longitud. Por ejemplo, en un monocristal existe un arreglo coordinado de átomos con longitudes características del orden de 0,5 nm correspondientes a los parámetros de red de la estructura cristalina. Si se preserva el mencionado orden cristalino hasta escalas macroscópicas ($l_s \sim 10^7$ nm), se habla de un monocristal macroscópico. Son ejemplos los sustratos comerciales, las películas delgadas epitaxiales¹ o los denominados monocristales *bulk*. En otro extremo, los materiales amorfos no presentan orden de largo alcance. Una situación intermedia se vislumbra en el caso de los policristales. En este caso, existe un agregado de partículas cristalinas, las cuales pueden estar orientadas al azar o tener una orientación preferencial (textura). El caso de los policristales permite ilustrar que, en algunos materiales, el orden atómico puede coexistir con otra estructura cuya longitud característica toma valores intermedios entre la escala atómica y la macroscópica. Algunos autores denominan a este amplio rango como mesoscópico, incluyendo tanto la escala nanoscópica ($1 - 10^2$ nm) como la microscópica ($\sim 10^3$ nm).

Por otro lado, la reducción de la dimensionalidad y/o el tamaño total del sistema material pueden afectar profundamente las propiedades de los mismos. Muestra de ello son los enormes avances asociados al desarrollo de la nanotecnología. Como veremos en la Sección 1.3, en el caso de los superconductores la correlación entre escalas de longitud relevantes y el tamaño del sistema pueden inducir efectos inesperados.

1.2.1. Películas delgadas

El caso paradigmático de las películas delgadas o *thin films* permite acceder experimentalmente a situaciones en las cuales una de las dimensiones de la muestra, el espesor, tiende a valores muy chicos, usualmente desde algunos nanómetros hasta el rango de los micrones. Existen numerosas técnicas por las cuales es posible condensar una capa fina de un determinado material sobre la superficie de otro material *bulk*. Entre las técnicas físicas se destacan PLD (*Pulsed Laser Deposition*), MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) y *Sputtering*, mientras que dos ejemplos de métodos químicos son CVD

¹Una películas delgadas epitaxial se caracteriza por el crecimiento coherente de una capa monocristalina sobre un sustrato. El crecimiento coherente no implica solo la conservación de la estructura cristalina sino también de la orientación.

(*Chemical Vapor Deposition*) y ALD (*Atomic Layer Deposition*). En este caso, las propiedades físicas de la película no solo dependerán de las características intrínsecas del material condensado, sino que también serán significativas la superficie y la interfase entre el sustrato y el *film*.

Un ejemplo particularmente interesante de mesoestructuras artificiales son las heteroestructuras en base a películas delgadas. Por un lado, la estructura interna de las muestras puede organizarse de distintas maneras dando origen a una amplia variedad de posibles morfologías. Por otro lado, el control fino de las propiedades ha permitido diseñar y crear un amplio repertorio de estructuras artificiales como multicapas e incluso imponer un nuevo orden como ocurre en el caso de las superredes.

Nucleación y crecimiento

Desde el inicio del desarrollo tecnológico asociado a la fabricación de películas delgadas, existe interés en comprender el proceso de formación y desarrollo de la estructura interna de las mismas. Usualmente, la condensación de *clusters* de átomos sobre la superficie del sustrato es seguida de un aumento del espesor hasta llegar a una etapa en la que la morfología está completamente desarrollada. Si bien usualmente se distingue entre los procesos de nucleación y un posterior crecimiento de granos, los resultados experimentales revelan que no hay una transición bien definida entre los mismos [2].

Existen tres modos de crecimiento básicos: (1) en islas (Volmer-Weber), (2) en capas (Frank-Van der Merwe) y (3) en capas y después islas (Stranski-Krastanov). La teoría de capilaridad, un modelo cualitativo simple sin hipótesis atomísticas, permite entender conceptualmente los modos de crecimiento asociados a la nucleación heterogénea de un *film* sobre un sustrato. Supongamos la formación de un núcleo de radio r a partir de la condensación de átomos a moléculas provenientes de la fase vapor y consideremos las tensiones (γ) en las interfaces que rodean al núcleo. El equilibrio mecánico entre las componentes horizontales de las tensiones, conduce a la ecuación de Young $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos \theta$, donde θ es el ángulo de mojado y los subíndices s , v y f indican el sustrato, vapor y *film*, respectivamente. Si $\theta > 0$ y despreciamos γ_{fs} , entonces la tensión superficial del *film* es mayor a la del sustrato ($\gamma_{sv} < \gamma_{fv}$). Por lo tanto, en el caso de crecimiento en islas, los *clusters* iniciales crecen formando islas 3D ya que los átomos o moléculas son más atraídas entre sí que por los átomos del sustrato. En el otro extremo $\gamma_{sv} \geq \gamma_{fv}$ y por lo tanto $\theta \simeq 0$. En este caso, el *film* “moja” el sustrato por lo que el crecimiento en capas es energéticamente más conveniente. Finalmente el modo de crecimiento Stranski-Krastanov implica una situación intermedia en la que luego del desarrollo de una fina capa inicial la formación de islas es favorable.

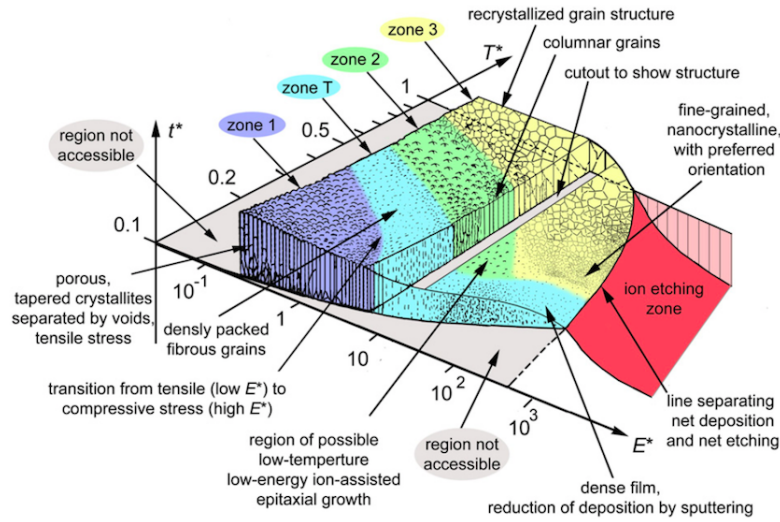


Figura 1.1: Diagrama de zona de estructura de Anders [3]. Los ejes corresponden a la temperatura generalizada, al flujo de energía normalizado y a un espesor neto.

Mesoestructura

Existe una gran variedad de configuraciones posibles para la organización de la estructura mesoscópica de películas delgadas, las cuales pueden ser monocristalinas, policristalinas o amorfas. La mayor diversidad se presenta en el caso policristalino dada la naturaleza 3D de la estructura de granos. Los diagramas de zona de estructura o SZD (*structure zone diagram*), representan de forma simplificada la mesoestructura de films policristalinos relativamente gruesos (~ 100 nm) en función de ciertos parámetros asociados al proceso de crecimiento. Naturalmente, cualquier representación 3D va a prescindir de algunos parámetros relevantes. Sin embargo, resultan útiles para representar cualitativamente las posibles morfologías. Un ejemplo particular es el diagrama propuesto por Anders [3], que se presenta en la Fig. 1.1, en el cual los ejes son la temperatura generalizada, el flujo de energía normalizado y un espesor neto. Vemos que existen diversas zonas o regímenes caracterizados por la densidad, la textura y la geometría de los granos. Así, se encuentran algunas estructuras compactas y otras poco densas o incluso con poros, mientras que las posibles morfologías de granos incluyen por ejemplo columnas o fibras densas. Las propiedades macroscópicas de las películas delgadas policristalinas dependerán de las características particulares de cada una de estas diferentes configuraciones.

1.3. Sistemas basados en calcogenuros de hierro

Esta sección introduce las características del sistema material empleado como caso de estudio, los sistemas basados en calcogenuros de hierro, que se destacan como una interesante plataforma para estudiar fenómenos físicos de vanguardia. Dada la parti-

cular relevancia del orden superconductor en los mismos, en primer lugar se describe brevemente la superconductividad, con especial énfasis en la correlación entre las diferentes longitudes características. Posteriormente comentaremos algunas características de la familia de superconductores basados en Fe. En particular, profundizaremos en el caso paradigmático del β -FeSe, elemento central de los sistemas mesoestructurados en base a películas delgadas y heteroestructuras que estudiamos en esta tesis.

1.3.1. Nociones básicas sobre superconductividad

La superconductividad es un fenómeno colectivo fascinante y complejo, que ha dado origen a un fructífero campo dentro de la física de la materia condensada. Desde su descubrimiento [4] en el año 1911 la comunidad científica ha trabajado incesantemente profundizando el conocimiento sobre el mismo y expandiendo las aplicaciones tecnológicas asociadas. El origen del fenómeno es una interacción efectiva atractiva entre electrones que induce la formación de pares de Cooper, generando a bajas temperaturas un nuevo estado caracterizado por la desaparición de la resistencia eléctrica y el diamagnetismo perfecto [5]. La temperatura a la cual se produce la transición se denomina temperatura crítica, T_c , y el valor máximo de campo posible de expulsar se denomina campo crítico, H_c . El mecanismo por el cual dicha interacción induce superconductividad en algunos materiales sigue siendo aún hoy en día uno de los mayores enigmas dentro del campo de la materia condensada.

Una de las clasificaciones posibles de los materiales superconductores distingue entre aquellos que, en cierto rango de campo y temperatura, expulsan parcialmente el campo magnético de los que no. Si el superconductor presenta expulsión total (efecto Meissner), es de tipo I. En el caso de los superconductores tipo II existen dos campos críticos de tal manera que si $H < H_{c1}$, la expulsión del campo es total (estado Meissner), mientras que para $H_{c1} < H < H_{c2}$ el campo penetra en forma de tubos de flujo cuantizado denominados vórtices (estado mixto). Finalmente, si $H > H_{c2}$ el campo penetra en todo el material y se recupera el estado normal[6]. En la *Fig. 1.2* se presentan esquemas de los diagramas de fases $H - T$ para superconductores de tipo I y II.

Existen por lo menos dos escalas de longitud que determinan las propiedades de los materiales superconductores: la longitud de coherencia (ξ) y la longitud de penetración (λ) [7]. La relación entre estas longitudes y el tamaño del sistema material es particularmente importante en el caso de que exista confinamiento como ocurre en los superconductores nanoestructurados. Conceptualmente, la longitud de coherencia (ξ) es la distancia en la cual el parámetro de orden superconductor se recupera si fue deprimido localmente. Por otro lado, la longitud de penetración (λ) es la distancia característica de apantallamiento del campo magnético dentro del superconductor. Si

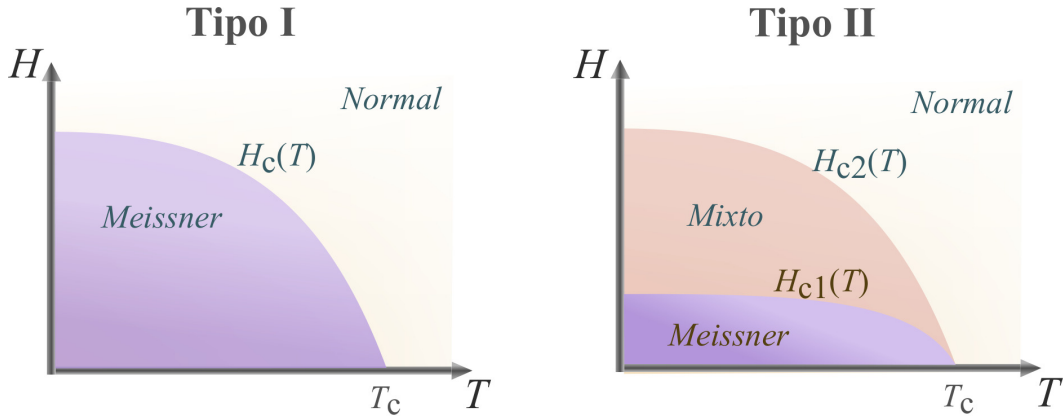


Figura 1.2: Diagramas de fases $H - T$ esquemáticos de superconductores tipo I y tipo II.

bien los superconductores tipo I se caracterizan por una expulsión total, incluso en ese caso existen regiones en la superficie del material en las que el campo penetra, pero su magnitud decae rápidamente a cero en una distancia λ . Por otra parte, en el estado mixto de los superconductores tipo II ($H_{c1} < H < H_{c2}$) los vórtices poseen un núcleo normal de radio del orden ξ , rodeado de corrientes que apantallan al campo en un radio λ . Por último, otra longitud relevante es el camino libre medio, l , ya que la presencia de centros de *scattering* puede inducir pérdida de coherencia. Si $l \gg \xi_0$ se dice que el superconductor está en el límite limpio, mientras que si $l \ll \xi_0$ está en el límite sucio. En el límite sucio, los efectos no locales son suprimidos debido a los procesos de *scattering*. Una de las propiedades peculiares de los superconductores es que incluso para valores pequeños de l , debido por ejemplo a la presencia de impurezas, algunas propiedades superconductoras “estáticas” como la T_c son relativamente robustas. Sin embargo, existen otras propiedades que pueden verse afectadas radicalmente por la pérdida de coherencia, como la densidad de corriente crítica superconductora, J_c . Dicha propiedad, relevante desde el punto de vista de las aplicaciones, corresponde a la máxima densidad de corriente que puede soportar el material superconductor sin disipar.

Existen distintos grupos de materiales que a lo largo de la historia han sido identificados como superconductores, desde elementos puros como el Hg, aleaciones como el NbTi, hasta materiales complejos como los cupratos. A continuación describiremos la recientemente descubierta familia de superconductores basados en Fe.

1.3.2. Superconductores basados en Fe

El revolucionario descubrimiento de superconductividad de alta temperatura crítica en compuestos basados Fe, inició en el año 2008 una nueva era en el campo de la superconductividad [8]. El trabajo pionero del grupo de Hosono, con el reporte de superconductividad en el pnicoenuro $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c = 26 \text{ K}$) [9], despertó un enor-

me interés en la comunidad científica. La respuesta entusiasta fue casi inmediata; en cuestión de meses se reportaron numerosos compuestos e incluso nuevas familias de superconductores basados en Fe. La vertiginosidad de este progreso científico puede entenderse considerando la avidez de la comunidad especializada en superconductividad por nuevos casos de estudio. Por un lado, la existencia de nuevos sistemas materiales superconductores ofrece la posibilidad de verificar o refutar teorías propuestas previamente, como también eventualmente develar algún indicio que permita dilucidar finalmente los mecanismos que dan origen a la superconductividad no convencional. Por otro lado, la proliferación de complejas técnicas de fabricación y caracterización, especialmente las espectroscópicas, contribuyeron al auge de la investigación experimental. El atractivo de estos sistemas no radica únicamente en su relevancia desde el punto de vista del conocimiento básico, sino también en eventuales posibles aplicaciones, dado que poseen una anisotropía moderada y campos críticos relativamente altos [10]. De una etapa inicial de determinación de las potenciales aplicaciones [11], actualmente se está avanzando con la realización de los primeros prototipos como por ejemplo cables superconductores de $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ de más de 100 m [12].

Una característica común a todos los superconductores basados en Fe (FeSC²) es que están constituidos por capas, como ocurre en los cupratos, pero con una anisotropía menor. Cada una de estas capas está constituida por una red cuadrada de iones Fe^{2+} coordinados con iones pnictógenos ($Pn = \text{As}, \text{P}$) o calcógenos ($Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) en una configuración tetraédrica. La posibilidad de intercalar entre dichas capas iones, e incluso bloques con diferentes elementos químicos, dio lugar a una gran diversidad de estructuras tetragonales reportadas [1]. Los FeSC han sido clasificados en diferentes familias según los subíndices de las fórmulas químicas. Por ejemplo, la fórmula química de la familia 11 es del tipo FeCh , donde Ch es un elemento calcógeno. De forma análoga, las familias 111 y 1111 son, respectivamente, de la forma $A\text{FeAs}$ y $Ln\text{FeAsO}$, donde A representa elementos alcalinos (Li y Na) y Ln lantánidos (La, Ce, Pr, Nd). Finalmente, en las familias 122 ($Ae\text{Fe}_2\text{As}_2$) y 32522 ($Ae_3B_2O_5\text{Fe}_2Pn_2$) se incluyen además elementos alcalinos térreos ($Ae = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), y metales $B = \text{Sc}, \text{Al}$. El récord de T_c en muestras macroscópicas a presión ambiente es de ~ 55 K en sistemas dopados de la familia 1111, como por ejemplo $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ [13] o SrFeAsF [14].

Otra característica de los FeSC es que poseen una estructura electrónica multibanda compleja, en la que los estados en el nivel de Fermi están ocupados predominantemente por electrones 3d del Fe. Notablemente, existe cierta reminiscencia de los cupratos en el diagrama de fase de los FeSC: dopando una fase magnética emerge la SC. Sin embargo, en el caso de la mayoría de los FeSC el magnetismo del compuesto padre corresponde a una SDW (onda de densidad de spin) ordenada antiferromagnéticamente (AFM), cuyas

²Por las siglas del acrónimo en inglés, *Iron-based superconductors*.

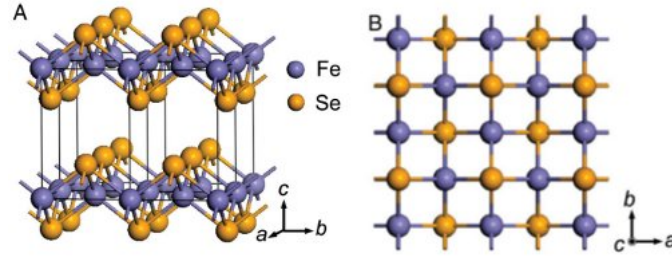


Figura 1.3: Estructura cristalina de la fase β -FeSe: (A) vista frontal y (B) vista superior [15].

propiedades electrónicas corresponden a un semimetal compensado en vez de aislantes de Mott AFM como en los cupratos [10]. Por otro lado, en muchas de las muestras de FeSC se reporta la coexistencia a escalas microscópicas de superconductividad con un orden magnético, la cual suele ser asumida como intrínseca [8]. Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, dicha coexistencia revela el complejo desafío que implica la estabilidad y homogeneidad de las fases. A pesar de todos los esfuerzos y recursos invertidos en los diez años posteriores a su descubrimiento, aún existen estimulantes preguntas abiertas sobre los superconductores basados en Fe. Una de las más fundamentales es si el magnetismo podría cumplir el rol de mediador de la interacción atractiva que da origen a la superconductividad.

1.3.3. β -FeSe

Entre los superconductores basados en Fe, el β -FeSe, perteneciente a la familia 11, se ha destacado notablemente. El intenso estudio del mismo ha revelado su condición como un sistema rico para estudiar nuevos fenómenos emergentes. Posee a temperatura ambiente una estructura cristalina tetragonal relativamente simple (tipo PbO, grupo espacial $P4/nmm$) en la que los planos, constituidos por tetraedros de FeSe_4 , no están intercalados. En la Fig. 1.3 se muestra un esquema de dicha estructura. Muchos de los comportamientos interesantes reportados en este material han sido atribuidos a su peculiar estructura electrónica multibanda [16, 17]. La transición estructural a una fase ortorrómbica (grupo espacial $Cmma$) que ocurre a $T \sim 90$ K [18, 19] trae aparejada la emergencia de un orden nemático [20, 21]. Notablemente, no se observa orden magnético, como ocurre con los otros FeSC, desafiando de esta manera muchos de los esquemas teóricos propuestos. Parte del interés en el mismo se debe a la notable susceptibilidad de la temperatura crítica superconductora a aumentar bajo diversas condiciones experimentales: con presión hidrostática [22, 23], *stress* residual [24, 25], intercalado [26, 27] y en películas delgadas extremadamente finas [28, 29].

Si bien la fase β -FeSe es conocida por lo menos desde la década de 1930 [30, 33], su redescubrimiento como superconductor a bajas temperaturas fue reportado en 2008 por el grupo de Hsu [15]. Las primeras muestras fabricadas por el método de flujo,

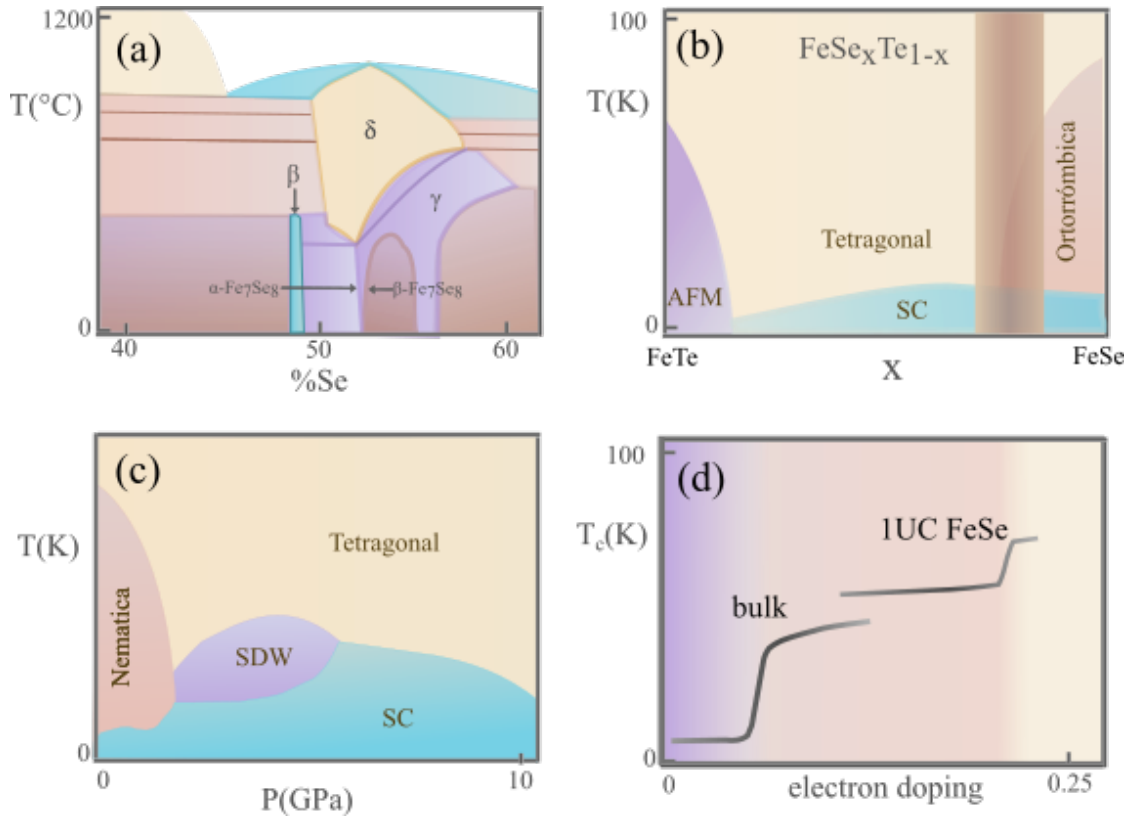


Figura 1.4: Representación esquemática de diagramas de fases de sistemas basados en β -FeSe. (a) Fases cristalinas estables del sistema binario Fe-Se en una ventana estrecha de composición [30]. (b) Diagrama de fases de $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en función de x [31]. (c) Diagrama de fases con la presión hidrostática como parámetro de control [22]. (d) Efecto del dopaje electrónico sobre la temperatura crítica superconductora [32]. La curva identificada como *bulk* refleja el efecto en muestras macroscópicas, mientras que la rama superior representa la evolución de T_c con el dopaje electrónico en monocapas de 1 celda unidad de espesor fabricadas sobre SrTiO_3 .

presentan una $T_c = 8 \text{ K}$, $\mu_0 H_{c2}(0) = 16,3 \text{ T}$, y una composición $\text{FeSe}_{0.88}$. Otros trabajos iniciales [18, 34] reportan la coexistencia con una fase secundaria hexagonal (*hex*- Fe_7Se_8) y la propensión de las muestras a contaminarse con oxígeno dando lugar a la formación de óxidos, lo que dificulta la determinación precisa del contenido de Fe que optimiza la superconductividad. El desafío experimental que implica la fabricación de estas muestras se debe en parte a que la fase tetragonal se encuentra en equilibrio termodinámico solo en un rango estrecho de composición y a que el diagrama de fase de los sistemas Fe-Se es extremadamente complejo (ver *Fig 1.4 (a)*). Por otro lado, algunos autores [35] reportan que en muestras de $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ la coexistencia es nanométrica y que además existen inhomogeneidades en la red tetragonal. En dicho trabajo se sugiere que esta fenomenología podría ser una característica intrínseca del sistema y que incluso podría implicar una mejora en las propiedades superconductoras.

En el año 2013, se reportó un nuevo método de crecimiento de monocristales macroscópicos que implicó una mejora sustantiva en la calidad y en el tamaño de los mismos [36]. En este caso, los cristales se crecen en un flujo de KCl/AlCl_3 bajo un

gradiente de temperatura por debajo de 457 °C. Como resultado, se obtienen cristales sin rastros de fases espurias, composición $Fe : Se = 1 : 0,96 \pm 0,02$, 100 % de volumen superconductor y con valores de RRR^3 altos ($RRR \leq 40$). Esto permitió empezar a discernir cuáles resultados eran intrínsecos al material y cuáles son consecuencia de las imperfecciones. Muestras extremadamente puras de FeSe permitieron encontrar que en este sistema la energía de Fermi, el *gap* superconductor y la energía de Zeeman, son comparables. Esto implica que el β -FeSe se encontraría cerca del régimen de *crossover* BCS-BEC; i.e. en un régimen intermedio entre las descripciones propuestas por las teorías BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) y BEC (Bose-Einstein Condensate) [37, 38].

Existen diversos diagramas de fases construidos con el β -FeSe como elemento central. En uno de los más populares el FeTe cumple el rol de compuesto padre magnético, a partir del cual es posible inducir superconductividad controlando el dopaje químico. Una versión del mismo se muestra en la *Fig. 1.4 (b)* [31]. El $Fe_{1+y}Te$ exhibe una transición magnética y estructural a ~ 65 K [39]. Reemplazando Te con Se, la temperatura de transición disminuye gradualmente hasta que emerge la superconductividad [40]. El valor óptimo de $T_c \sim 15$ K se obtiene con $x \sim 0,5$ [39, 41, 42]. Si bien el compuesto $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ se obtiene dopando un pariente AFM como ocurre en los cupratos, este caso posee ciertas particularidades: la sustitución de Te por Se es isovalente, la superconductividad sobrevive en el extremo de máximo dopaje ($x = 1$), y las propiedades dependen también de la cantidad de Fe en exceso o defecto.

Como mencionamos previamente, se han reportado múltiples formas de aumentar la T_c . El efecto del aumento de la presión puede visualizarse en el diagrama de fases de la *Fig. 1.4 (c)*. El máximo valor reportado corresponde a 37 K obtenido con $P \sim 7$ GPa [43]. Por otro lado los efectos de intercalar átomos han sido significativos. Por ejemplo, en los compuestos $(Li_{0,8}Fe_{0,2})OHFeSe$ [26] y $K_xFe_2Se_2$ [27] los valores de T_c obtenidos son $T_c \sim 40$ K y $T_c \sim 31$ K, respectivamente. El diagrama de la *Fig. 1.4 (d)* esquematiza el aumento de la temperatura crítica en función del dopaje electrónico en muestras macroscópicas y en monocapas de FeSe (1 u.c.) crecidas sobre sustratos de $SrTiO_3$, con valores de T_c de hasta aproximadamente 60 K [32]. Los altos niveles de dopaje en las monocapas, fueron obtenidos como consecuencia de recocer el sustrato y depositar átomos de K sobre el *film*. Este gran aumento de la temperatura crítica, es un ejemplo de una fenomenología general, ya que incluso sin K se han reportado aumentos mayores en capas ultrafinas de β -FeSe sobre sustratos de $SrTiO_3$ [28, 29]. Estos reportes implicaron un nuevo récord para los FeSC y la intensificación del estudio sobre películas delgadas de β -FeSe. En la sección 1.3.4 ahondaremos sobre las características generales de películas delgadas de β -FeSe.

Dada la complejidad del diagrama de fases cristalográfico y la tendencia a la co-

³ Por las siglas en inglés, *Residual Resistivity Ratio*. Usualmente es definido como $\frac{\rho_{amb}}{\rho_{0K}}$ donde ρ_{0K} se estima de forma criteriosa.

existencia de fases del sistema, es importante conocer las propiedades de algunas fases adyacentes relevantes. A continuación, describiremos brevemente dos fases importantes: $hex\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ y $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$. En ambos casos la presencia de defectos y el orden de los mismos cumplen un rol preponderante.

Fase hexagonal: $hex\text{-Fe}_7\text{Se}_8$

La fase correspondiente a la composición Fe_7Se_8 , posee una simetría estructural hexagonal (tipo NiAs) y presenta orden magnético de largo alcance. Aproximadamente a 450 K experimenta una transición ferrimagnética. Las vacancias de Fe asociadas a esta estructura, pueden ordenarse dando origen a una superestructura. Según el tipo de apilamiento (3 ó 4 veces el parámetro de la celda fundamental) la superestructura se denomina $3c$ ó $4c$ [44]. El ferrimagnetismo de esta sustancia ha sido atribuido a la superestructura. A altas temperaturas el plano ab es de fácil magnetización y al bajar la temperatura el sistema pasa a una configuración de eje de fácil magnetización fuera del plano. La forma en que se produce esta rotación depende del tipo de superestructura; en un caso es gradual ($4c$) y en el otro ($3c$) ocurre abruptamente [45].

$\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$: Superestructura de vacancias

Recientemente, en el año 2014, se reportó que ciertas muestras de Fe_{1-x}Se tetragonales ($a = 3,76 \text{ \AA}$ y $c = 5,47 \text{ \AA}$) no presentan indicios de superconductividad [46]. Estas muestras fueron caracterizadas como aislantes antiferromagnéticos a bajas temperaturas. Una característica notable es que presentan vacancias de Fe ordenadas formando una superestructura $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$. A partir de estos resultados, los autores postularon la existencia de una nueva fase, $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$, correspondiente al caso de $x = 0,2$ en Fe_{1-x}Se . Incluso, proponen que dadas las similitudes con la fenomenología del $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, el $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ podría ser en realidad el compuesto padre del FeSe en lugar del FeTe. El cambio de paradigma implica la reformulación del diagrama de fases (*Fig. 1.5*). En este caso existen diferentes fases tetragonales con superestructuras de vacancias nuevas ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$, $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$, etc.) en función del dopaje electrónico. Otra característica notable de este trabajo es que con un tratamiento térmico apropiado logran suprimir la superestructura de vacancias, obteniendo el resurgimiento del orden superconductor.

Un segundo reporte [47], estudia las diferencias entre la estructura electrónica de películas delgadas de FeSe tetragonal con y sin vacancias de Fe. En el caso de que las vacancias de Fe estén ordenadas, se genera la apertura de un *gap*. Controlando las condiciones del recocido encuentran una transición orden-desorden de la superestructura de vacancias reversible. Esto remarca el profundo efecto de la distribución espacial de los defectos sobre las propiedades macroscópicas.

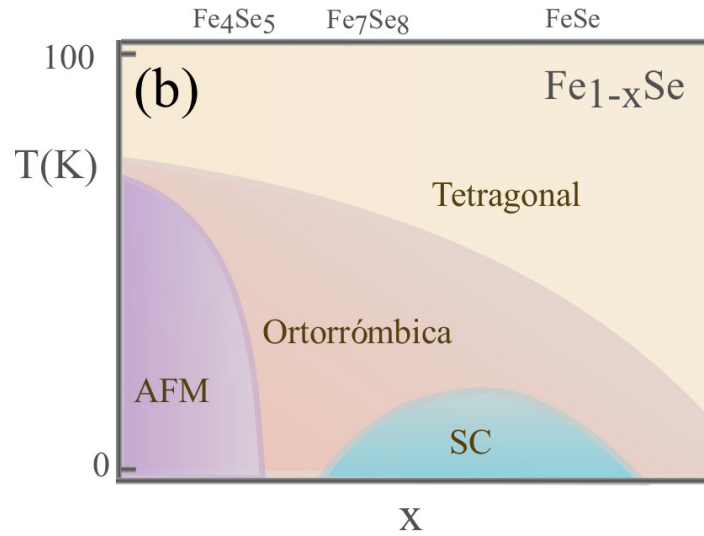


Figura 1.5: Nuevo diagrama de fases de FeSe en función del dopaje electrónico. Incluye diferentes fases nuevas caracterizadas por la presencia de vacancias de Fe ordenadas [46].

1.3.4. Películas delgadas de β -FeSe

La fabricación de películas delgadas, o *thin films*, de FeSC ha sido un desafío encarado por numerosos grupos de investigación. En particular, películas de FeSe o $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ han sido intensamente estudiadas dada la relativa simplicidad estructural del compuesto, el bajo número de elementos, la ausencia de As y las perspectivas de potenciales aplicaciones [48]. Se han fabricado exitosamente películas delgadas de FeSe por diferentes métodos de crecimiento entre ellos PLD [24, 25, 49], MBE [22, 28, 50, 51] y en menor medida por *Sputtering* [52–55].

Una revisión actualizada de los progresos en películas delgadas de calcogenuros de Fe puede encontrarse en un trabajo de revisión publicado por el grupo de A. Maeda [56]. Destacan la compleja dependencia de la T_c en los sistemas 11 con el espesor, el tipo de sustrato, las condiciones de fabricación, y las propiedades estructurales. Uno de los mayores desafíos es el control de la deformación de la red, asociado a un crecimiento epitaxial coherente, y su correlación con las propiedades superconductoras. En este sentido, un aspecto crucial es evitar reacciones químicas entre el *film* y el sustrato. Un inconveniente común es la difusión de oxígeno desde los sustratos basados en óxidos hacia el *film*, en detrimento de las propiedades superconductoras del mismo. El trabajo repasa, además, los diversos intentos de emplear capas *buffer* entre el *film* y el sustrato, como por ejemplo Fe, CeO_2 , FeTe e incluso $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ no superconductor. Todos estos esfuerzos han conducido al aumento de T_c asociado al crecimiento epitaxial, la posibilidad de explorar regiones del diagrama de fases $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ inaccesibles con muestras macroscópicas ($0,1 < x < 0,4$) e incluso inducir superconductividad en películas de FeTe. Por otro lado, la fabricación de heteroestructuras basadas en FeSe surge como un campo prometedor.

Existen fuertes discrepancias respecto a las propiedades electrónicas de películas delgadas epitaxiales de β -FeSe en el límite de espesores pequeños, independientemente del método de crecimiento: hay tanto reportes de superconductividad (MBE, PLD, Sputtering) como de un comportamiento semiconductor o aislante (MBE, PLD, Sputtering). Dado que el control fino de la estequiometría y de la estructura cristalina es aún un objetivo desafiante, una pregunta persistente es si pequeños cambios estructurales o de composición son relevantes.

1.3.5. Transición superconductor-aislante

De forma general, los sólidos pueden clasificarse en aislantes, semiconductores o conductores según el mecanismo de conducción de portadores de carga. Esto implica rangos diferentes en los valores de conductividad y comportamientos característicos en función de temperatura. Típicamente, los valores de conductividad eléctrica σ a temperatura ambiente cumplen con la siguiente relación: $\sigma_{ais} < 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} < \sigma_{sem} < 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} < \sigma_{cond}$ [57]. En los casos de los semiconductores y aislantes, la conductividad depende exponencialmente de temperatura. Dentro de un esquema de estructuras de bandas, en ambos casos existe un *gap* entre la banda de valencia y la de conducción, diferenciándose entre sí en la magnitud del mismo. Desde esta perspectiva, y en el límite opuesto del rango de conductividades, los superconductores representan un caso extremo dentro de la categoría de conductores.

Naturalmente, son de interés los sistemas en los cuales es posible cambiar el mecanismo de conducción. En particular, existen ciertas circunstancias en las cuales un estado superconductor puede ser suprimido cambiando el estado fundamental a uno aislante. Este tipo de transición, denominada transición superconductor-aislante (SIT)⁴, ocurre como consecuencia del cambio de un parámetro de control externo como por ejemplo el voltaje de *gate*, el campo magnético o incluso el desorden [58]. Las transiciones superconductor-aislante son uno de los ejemplos clásicos de transición de fase cuántica (QPT)⁵, las cuales ocurren a $T = 0$ K. Estas transiciones son inducidas por fluctuaciones cuánticas e implican un cambio en el estado fundamental del sistema debido a variaciones parametrizadas del Hamiltoniano.

En particular, las películas delgadas resultan ser una excelente plataforma para inducir transiciones superconductor-aislante en las que el parámetro de control es el desorden. En los denominados sistemas “homogéneos”, el *crossover* entre los regímenes superconductor-aislante parece ocurrir en un valor universal de resistencia por capa $R_s = \rho/c \cong \frac{h}{4e^2}$. Sin embargo, existen casos en los que no hay una tendencia universal para el valor de R_s del *crossover*. Este segundo subgrupo, constituido por sistemas

⁴Por sus siglas en inglés, *Superconductor-Insulator Transition*.

⁵Por sus siglas en inglés, *Quantum Phase Transition*.

granulares, se caracteriza además por presentar transiciones superconductoras anchas [59].

Existen reportes de transiciones superconductor-aislante en películas delgadas de FeSe [52, 60]. Los resultados presentados en la *Fig.* 1.6, tomados de [52], son un ejemplo representativo. La evolución de la resistencia por capa, R_s , con la temperatura tiene comportamientos diferentes según el espesor medio. En el límite de espesores grandes (curvas *a* y *b*, $t \sim 1000$ nm), el comportamiento es similar al reportado para muestras macroscópicas. Al disminuir el espesor la transición superconductor se desdibuja. Para espesores intermedios (curvas *h* e *i*, $t \sim 20$ nm), las curvas son casi independientes de temperatura. El comportamiento aislante emerge para espesores aún menores. En el caso presentado en la *Fig.* 1.6, correspondiente a muestras granulares desordenadas fabricadas por *sputtering*, se ha postulado que el desorden asociado a espesores chicos induce la transición [52, 61, 62]. En esta tesis estudiaremos, en particular, la correlación entre el *crossover* superconductor-aislante y la evolución de las propiedades estructurales.

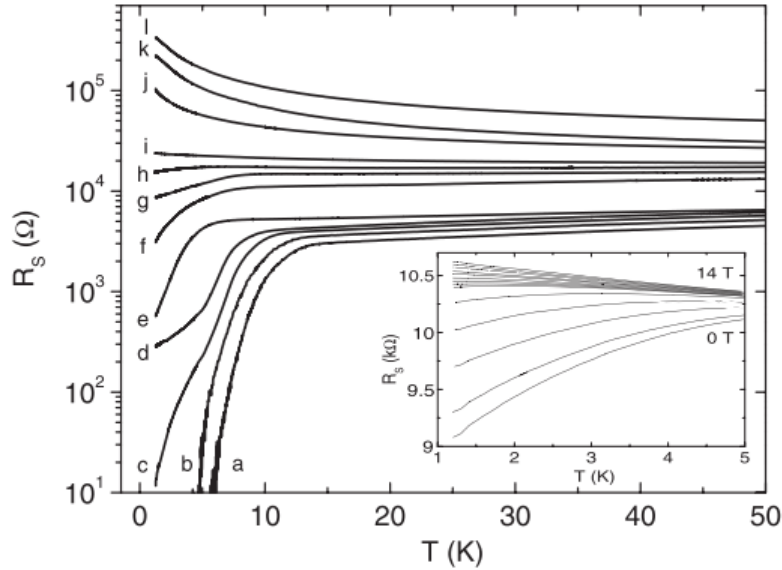


Figura 1.6: Transición superconductor-aislante (SIT) en películas delgadas de FeSe fabricadas por *sputtering*. Resistencia por capa en función de temperatura con el espesor medio como parámetro. El espesor disminuye sistemáticamente al pasar de la curva *a* (1300 nm) a la curva *l* (1 nm). Imagen tomada de [52].

Capítulo 2

Técnicas experimentales:

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales empleadas tanto en la fabricación como en la caracterización de las muestras. La descripción no pretende ser exhaustiva, sino introducir los conceptos necesarios para comprender y discutir los resultados obtenidos, con especial énfasis en la complementariedad y las limitaciones de las diferentes técnicas empleadas. Debido a que la optimización y el control de las propiedades de sistemas nano y microestructurados de superconductores basados en Fe constituyen el núcleo de los resultados presentados en esta tesis, este capítulo aborda las técnicas experimentales desde la perspectiva de sistemas confinados espacialmente ya sea por la limitación del espesor y/o de la mesoestructuración. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas sistemáticamente empleando técnicas experimentales como XRD (*X-ray Diffraction*), XRR (*X-ray Reflectivity*), SEM (*Scanning Electron Microscopy*), EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), mediciones de transporte eléctrico y de magnetización. Además, se realizaron mediciones complementarias con técnicas como AFM (*Atomic Force Microscopy*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) y RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), gracias a colaboraciones con miembros de diferentes laboratorios del CAB (Centro Atómico Bariloche).

2.1. Fabricación de muestras

Uno de los objetivos principales del trabajo doctoral presentado en esta tesis fue la fabricación de películas delgadas de calcogenuros de Fe. Si bien la División Bajas Temperaturas cuenta con experiencia previa tanto en la fabricación de monocristales macroscópicos de superconductores basados en Fe como en el crecimiento de películas delgadas de otros tipos de superconductores, debido a dificultades intrínsecas asociadas a estos nuevos materiales y a la vertiginosidad en los avances científicos en este campo, cumplir exitosamente con dicho objetivo implicó un desafío experimental significativo.

La técnica de crecimiento empleada es la pulverización catódica o *sputtering* a partir

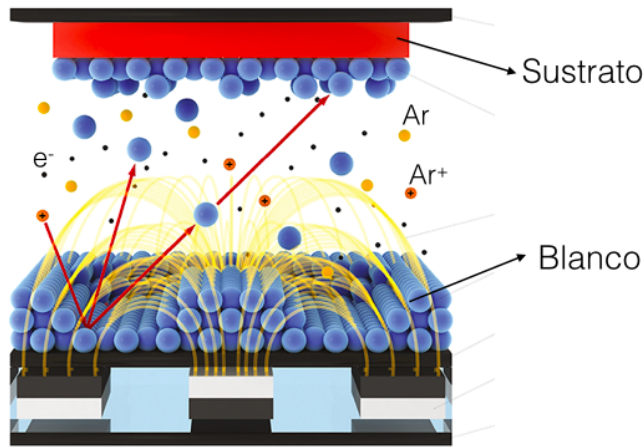


Figura 2.1: Esquema simplificado del proceso de *sputtering* con una de las geometrías de campo posibles en la configuración *magnetron sputtering*.

de blancos fabricados. A continuación describiremos brevemente aspectos conceptuales y técnicos del método, relevantes para la posterior discusión.

2.1.1. Sputtering

Se denomina *sputtering* a la expulsión de átomos de una superficie (blanco) producto del bombardeo con partículas energéticas [63, 64]. En la Fig. 2.1 se presenta un esquema simplificado. Si los iones están cargados positivamente se denomina *sputtering* catódico. Estos iones pueden generarse al aplicar un campo eléctrico entre dos electrodos en presencia de un gas inerte a baja presión ($P \sim 50$ mTorr), es decir, al producir una descarga luminiscente (*glow discharge*). Las partículas emitidas pueden condensarse sobre una superficie (sustrato) formando una película delgada (*film*). Usualmente son de interés las películas cuyos espesores son nanométricos.

En el caso de que el blanco sea conductor, un voltaje continuo del orden de $V_0 = 500$ V es suficiente para generar el plasma. Si el blanco es aislante un voltaje alterno en el rango de radiofrecuencia (RF) permite, gracias a un acople capacitivo, usar valores relativamente bajos de V_0 .¹ En el plasma también existen electrones, que pueden calentar el sustrato si llegan al mismo. Aplicando de modo conveniente un campo magnético, es posible confinar estos electrones cerca de la superficie del blanco, aumentando la densidad del plasma, lo que disminuye la mínima presión de gas necesaria para mantener el plasma [65]. A este tipo de configuración se la denomina *magnetron sputtering*. En la Fig. 2.1 se presenta una de las geometrías de campo posibles, que es la usada para fabricar muestras en esta tesis.

Sin profundizar en los complejos procesos físicos asociados a la técnica de *sputtering*, mencionaremos brevemente algunos aspectos fenomenológicos significativos. Uno

¹De hecho, algunos autores sugieren usar RF incluso en el caso de blancos conductores si los sustratos son aislantes [64].

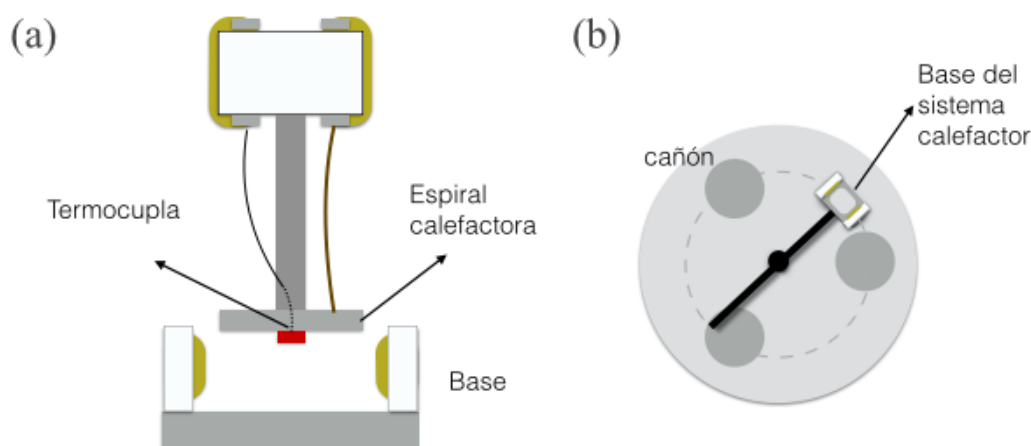


Figura 2.2: Sistemas de (a) calefacción y (b) de posicionamiento del equipo de *sputtering* ALCATEL utilizado en esta Tesis.

de los conceptos más relevantes en relación al proceso de *sputtering* es el rendimiento Y (*sputtering yield*), definido como el número promedio de átomos expulsados del blanco por cada ion incidente. El rendimiento Y aumenta con la energía y masa de los iones incidentes, oscila periódicamente en función del número atómico y aumenta notablemente al disminuir el calor de vaporización. Es importante resaltar que la energía de los átomos o cúmulos de átomos emitidos por *sputtering* es considerable, $E_{\text{sputt}} \sim 1 \text{ eV}$, si se compara con los valores típicos de evaporación ($E_{\text{evap}} \sim 0,1 \text{ eV}$) y que los átomos pueden estar excitados o ionizados. Debido a que el bombardeo de iones puede calentar al blanco, es necesario refrigerar y optimizar el contacto térmico para evitar la sublimación o el fundido del mismo.

El sistema empleado para la fabricación de películas delgadas por *sputtering* es un equipo ALCATEL montado en la sala limpia del INN-CAB. El mismo cuenta con 3 cañones *magnetron* paralelos, uno de los cuales es RF. Posee la capacidad de trabajar hasta $\sim 700^\circ\text{C}$, tanto en atmósfera inerte como oxidante. A continuación se describen los componentes cuyo desempeño influye en las propiedades de las muestras.

- **Sistema de calefacción:** El dispositivo utilizado para medir y controlar la temperatura de los sustratos fue desarrollado previamente en la División Bajas Temperaturas [66]. A diferencia de los sistemas comúnmente usados, en los cuales el proceso de transferencia de calor es por radiación, en este caso la conducción cumple el rol dominante. La idea es mantener en contacto térmico el sustrato, una termocupla y un elemento calefactor mientras que los componentes de sujeción mecánica y conexión eléctrica se encuentran relativamente aislados (*Fig. 2.2 (a)*). Las piezas de sujeción mecánicas fueron maquinadas en *Macor*, un aislante eléctrico de baja conductividad térmica. Los sustratos son pegados usando pintura de plata *DuPont 4929N*, de buena conductividad térmica, en la base del calefactor. Para reducir el proceso de *degassing* que ocurre al iniciar el calenta-

miento, luego de adherir el sustrato se realiza un recocido previo. La base del sistema calefactor, consiste en un disco de *Inconel 718* que contiene una termocupla K *Omegaclad Inc/600* y una espiral calefactora de cable coaxial *Philips 1NCI1S ft.* Dicha espiral se encuentra conectada a sendos bornes ubicados en la pieza de sujeción principal con alambres de *Kanthal*.

El sistema de calefacción puede ser introducido en la cámara principal a través de una precámara o *load-lock*. De este modo, se evita romper el vacío previo en la cámara principal, lo que resulta en un uso más eficiente del equipo. Sin embargo, debido a las altas temperaturas de trabajo utilizadas regularmente y al desgaste mecánico natural de las piezas en el proceso de insertar y conectar el calefactor, es necesario reacondicionar el sistema de forma regular.

- **Sistema de vacío:** La calidad de las películas delgadas depende fuertemente de la concentración de impurezas presentes en las mismas. Una fuente común de contaminación es la atmósfera en la que se realiza el crecimiento debido a la presencia indeseada de trazas de otros gases (vapor de agua, N_2 , O_2 , CO_2 etc.). Para minimizar la presión parcial de los mismos, se evacúa el recinto en condiciones de alto vacío, $P \sim 10^{-7}$ Torr, y luego se inyecta el gas inerte de alta pureza a una presión intermedia, $P \sim 10^{-2}$ Torr. Denominamos presión base, P_{base} , al mínimo valor de presión alcanzado en condiciones de alto vacío previo al proceso de *sputtering* y P_{Ar} a la presión intermedia al inyectar el gas inerte, en este caso Ar. Para hacer esto, el equipo dispone de un circuito de vacío constituido por una bomba turbomolecular, actualmente una bomba *Hipace 300* de la marca *Pfeiffer* (255 l/s , Ar), y una bomba mecánica. La mínima presión base, P_{base} , alcanzada luego de días de operación, es $P = 9 \times 10^{-7}$ Torr. Sin embargo, debido al proceso de *degassing* del sistema calefactor cuando está encendido es difícil conseguir presiones base menores a 3×10^{-6} Torr, presión que tomaremos como necesaria para iniciar el crecimiento.
- **Sistema de posicionamiento:** Debido a que el equipo posee tres cañones, es necesario posicionar adecuadamente el sustrato, solidario al sistema calefactor. Para ello, el sistema calefactor se introduce y conecta en una base que se encuentra en el extremo de un brazo móvil. Dicho brazo es comandado por un motor paso a paso (*Fig. 2.2 (b)*). Debido a que las propiedades de las muestras son particularmente sensibles a la alineación del sustrato respecto al cañón, es preciso verificar previamente al crecimiento que la posición radial del brazo móvil sea correcta.
- **Sustratos:** Las propiedades físicas y la calidad desde el punto de vista estructural de los sustratos empleados es un factor preponderante tanto en el proceso

	SrTiO ₃	MgO	Si
Parámetro de red $a(\text{nm})$	0,3905	0,4216	0,5431
Lattice mismatch $(a_s - a)/a_s$ (%)	3,43	10,55	30,56
Punto de fusión $X(^{\circ}\text{C})$	2080	2852	1414
Constante dieléctrica ϵ_r	310	9,8	11,68
Conductividad térmica $\lambda(W/m.K)$ (@300 K)	11,2	59	131
Coefficiente de dilatación térmica $\alpha(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	11,1	12,8	2,6

Tabla 2.1: Tabla con valores de algunas propiedades físicas relevantes de los sustratos empleados [67–69].

de crecimiento de películas delgadas como en la determinación posterior de las propiedades de las mismas. Por ejemplo, desde el punto de vista estructural, propiedades como el *lattice mismatch*, o el coeficiente de dilatación térmica, son relevantes. Por otro lado, en mediciones de transporte son importantes tanto la conductividad térmica como la constante dieléctrica. En la tabla 2.1 se presentan valores de algunas de estas propiedades en el caso de los sustratos comerciales empleados en este trabajo.

2.1.2. Blancos

Un elemento central en el proceso de pulverización catódica es el blanco. Dado el desafío que implica el control de la composición en películas delgadas de calcogenuros de Fe, en el desarrollo de esta tesis se abordaron dos estrategias opuestas en relación a la homogeneidad y la composición de los blancos. Por un lado, se utilizó un blanco híbrido constituido por secciones de elementos puros y por otro se siguió un proceso de sinterización de β -FeSe o β -FeTe con la intención de obtener blancos estequiométricos. Dentro del primer grupo se encuentra el denominado blanco *FeSe#1*, perteneciendo *FeSe#3* y *FeTe#2* al segundo grupo. A continuación se describen brevemente los mismos:

- *FeSe#1*: Este blanco se construyó a partir de un blanco comercial de Fe puro (*SCI Eng. Mat.* Fe 99,95 %) y láminas de Se. Para obtener dichas láminas, se molieron granallas de Se puro (99,999 %), se prensó el polvo obtenido en forma de pastilla cilíndrica, se sinterizó la misma a 100 °C en atmósfera de Ar, y finalmente se realizaron cortes transversales. Las láminas obtenidas fueron anexadas a la superficie del blanco de Fe con pintura de plata, con especial cuidado en minimizar la superficie de pintura de plata expuesta. La ventaja de esta configuración es que permite controlar la cantidad relativa de un elemento respecto al otro. Para estimar la relación de superficies óptima en la corona circular donde se produce el *sputtering* (configuración *magnetron*), se consideraron las presiones de vapor y los valores de *sputtering yield* de los elementos puros.

- *FeSe#3*: Con el objetivo de obtener un blanco estequiométrico de β -FeSe se siguieron los siguientes pasos. Como materiales de partida se usó polvo de Se (99,999 %) y granallas de Fe (99,95 %). Estas últimas se obtuvieron luego de laminar y cortar un blanco de Fe en partes lo más pequeñas posibles. Dos etapas consecutivas de mezclado, encapsulado, recocido hasta 430 °C por 48 horas y molienda se realizaron para favorecer la reacción en estado sólido de los elementos de partida. Las rampas de temperatura fueron programadas de tal forma que la velocidad de calentamiento sea baja para temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del Se, 221 °C. En una etapa final, los polvos fueron prensados y sinterizados a 430 °C durante 4 días.
- *FeTe#2*: Se siguió un proceso equivalente al descrito en el ítem anterior para producir un blanco de β -FeTe. Tanto la etapa de reacción en estado sólido como la de sinterizado se realizaron a 830 °C. La velocidad de calentamiento fue menor alrededor de 450 °C, temperatura de fusión del Te. Notablemente, durante este proceso se formaron espontáneamente algunos monocristales macroscópicos de FeTe, los cuales se estudiaron y emplearon como sustratos.

2.2. SEM y EDS

Los microscopios electrónicos son equipamientos actualmente utilizados de forma rutinaria tanto en centros de investigación como en la industria. Este tipo de microscopio funciona con un haz de electrones de alta energía. Cuando el haz incide sobre la superficie de una muestra genera diferentes tipos de procesos físicos, a partir de los cuales es posible obtener información característica de la muestra. Dos de las prestaciones más populares proporcionan información sobre la topografía (microscopía) y la composición (espectroscopía) de los materiales estudiados. Cuando el haz de electrones (electrones primarios) tiene energía suficiente como para arrancar electrones de los átomos de la muestra (electrones secundarios), estos últimos pueden ser aprovechados usando el principio de barrido (*Scanning*) para formar una imagen correspondiente a la topografía de la superficie. Si el equipo posee un espectrómetro, se pueden determinar los elementos presentes en la muestra gracias a la emisión característica de rayos X y, en ciertas condiciones, determinar cuantitativamente las cantidades relativas de cada uno [70].

Durante esta tesis, se emplearon diferentes microscopios del Laboratorio de Caracterización de Materiales del CAB: el microscopio *Phillips 515*, el *FEI Nano Nova 230* y principalmente el microscopio *FEI Inspect S50*. En el último caso, la emisión de electrones es termoiónica y los mismos pueden ser acelerados con una tensión de hasta 30 kV. La resolución espacial del haz es de 3,0 nm a 30 kV, mientras que la máxima

magnificación posible es de 10^6 X. Para la técnica de EDS el espectrómetro empleado es el detector *Octane Pro* basado en la tecnología SDD (*Silicon Drift Detectors*), con una resolución de 129 eV [71]. Los principales parámetros de control en la operación del equipo son el tamaño del haz (*Spot*) y la energía de los electrones incidentes. De este modo es posible sensar superficies con diferentes conductividades en un amplio rango de valores de longitudes características.

2.2.1. SEM

Como se mencionó anteriormente, las micrografías obtenidas se basan en la producción de electrones secundarios (ES) y en el proceso de *Scanning*. Al barrer el haz punto a punto una región de la muestra, la intensidad asociada a la emisión de ES de cada punto permite construir una imagen 2D de la superficie. La correlación entre el contraste observado y la topografía se debe a que: *a*) los ES provienen principalmente de una profundidad no mayor a 20 nm, *b*) no hay cambios muy grandes en la intensidad si hay variaciones en el número atómico Z , y *c*) la emisión de ES depende fuertemente del ángulo entre el haz y la superficie de la muestra. Si bien esto hace que la interpretación de las imágenes obtenidas sea generalmente intuitiva, en algunas circunstancias es necesario interpretar de forma criteriosa los resultados.

Una de las virtudes de la microscopía electrónica es la profundidad de campo responsable del efecto 3D en algunas micrografías, ya que es posible enfocar simultáneamente partes de una muestra con diferentes profundidades. En contrapartida, existen diferentes situaciones en las cuales resulta inviable obtener imágenes de buena calidad. Por ejemplo, en el caso de que la muestra sea magnética no será posible enfocar sobre la superficie debido a que el campo magnético dispersa los electrones. Otro inconveniente usual es la acumulación de carga debido a que al menos una región de la muestra es aislante.

2.2.2. EDS

Al bombardear con electrones de alta energía (10 – 30 keV), es posible arrancar de los átomos de la muestra electrones de las capas más profundas. El átomo deja de estar excitado de forma instantánea al decaer un electrón de valencia a la capa del electrón extraído. En este proceso se emite un fotón cuya longitud de onda corresponde al rango de los rayos X. Las energías de estas transiciones son características de cada elemento, permitiendo reconocer al átomo que las origina si se hace un análisis dispersivo en energía. Esta es la primera utilidad de la técnica de EDS: determinar la presencia de elementos químicos con $Z \geq 11$. La traza mínima detectable en condiciones óptimas es de aproximadamente 100 ppm [70, 72].

Determinar de forma precisa la concentración relativa de los elementos presentes es muy complejo, ya que la intensidad de los picos asociados a cada línea no dependen únicamente de la concentración. Si, por ejemplo, se quiere medir un compuesto A_xB_{1-x} con $x \sim 0,5$ la situación ideal sería contar con un compuesto *standard*² de $A_{0,5}B_{0,5}$ y medirlos con el mismo montaje experimental; i.e. igual equipo, energía, etc. La aproximación más sencilla es suponer que la relación de intensidades entre dicha medición y el resultado obtenido con la muestra *standard* es proporcional al cociente de concentraciones $\frac{I}{I_0} = \frac{C}{C_0} = k_i$. Dicha aproximación supone que los factores instrumentales y geométricos se eliminan. Sin embargo, en general no se cuenta con muestras *standard*. La siguiente estrategia es tomar como referencia las mediciones de elementos puros y corregir a *posteriori* todo efecto debido a la coexistencia de los elementos. La corrección más popular, denominada método ZAF, está parametrizada en función del número atómico Z , la adsorción A , y la fluorescencia F . Usualmente dicha corrección se hace por *software* de modo automático, asumiendo además ciertas hipótesis: superficie plana, ángulo fijo entre el haz y la superficie, muestra infinita etc.

Una hipótesis particularmente relevante es la de “muestra infinita”; es decir, que la longitud de la muestra en la dirección del haz es mucho mayor que el volumen de interacción. Este último es la región tridimensional definida por la interacción de los electrones con la muestra y tiene una compleja dependencia con la energía, el ángulo y el tipo de material. Si bien el volumen de interacción puede ser simulado, usualmente se calcula un parámetro denominado *electron range* que es una estimación útil del mismo. Una forma de parametrizar el *electron range* es:

$$R(\mu m) = \frac{0,0276A}{Z^{0,89}\rho} E_0^{01,67} \quad (2.1)$$

siendo A el peso atómico, Z el número atómico, E la energía del haz en keV y ρ la densidad [70]. En la tabla 2.2 se presentan valores de R para algunos elementos relevantes para diferentes energías de trabajo. Estos valores ejemplifican una característica general: las mediciones de EDS en películas delgadas regularmente no cumplen con la suposición de “muestra infinita”, ya que el espesor $t \leq R$. Mas aún, la señal proveniente del sustrato produce una contribución significativa.

Finalmente, mencionaremos brevemente algunos criterios importantes tanto en el proceso de medición como en el de análisis de los resultados. Para que la intensidad medida sea representativa, se deben cuantificar aquellas líneas que cumplan con $E_{K,L,M} \leq \frac{E_0}{2}$. Por lo tanto, el valor de E_0 de cada medición se debe elegir teniendo en cuenta también los posibles valores de $E_{K,L,M}$. A modo ilustrativo, en la tabla 2.2 se muestran las energías de las líneas de los elementos predominantes en las muestras

²La composición de los elementos *standards* debe ser determinada con alguna otra técnica de mayor sensibilidad como por ejemplo Microanálisis con Sonda de Electrones.

	$K_{\beta 1}$	$K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}/L_{\beta 2}$	$L_{\alpha 1}/L_{\alpha 2}$	$R(10 \text{ keV})$	$R(25 \text{ keV})$
Fe	7,06	6,40/6,39	0,72	0,70/0,70	0,50	2,33
Se	12,50	11,22/11,12	1,42	1,38/1,38	0,92	4,26
Te	31,00	27,47/27,20	4,03/4,30	3,77/3,76	0,75	3,62
Sr	15,84	14,16/14,10	1,87	1,81/1,80	1,67	7,89
Ti	4,93	4,41/4,50	0,46	0,45/0,45	0,38	4,04
Mg	1,30	1,25/1,25			1,98	9,13
Si	1,84	1,74/1,74			1,49	6,86

Tabla 2.2: Líneas características y *electron range* de algunos elementos químicos relevantes en mediciones EDS. Se presentan las energías (keV) de las líneas K_{β} , K_{α} , L_{β} y L_{α} [73]. También se incluyen valores de R en μm con $E_0 = 10$ y 25 keV .

estudiadas. Por otro lado, es posible identificar erróneamente la presencia de un elemento, debido a la coincidencia en energía de las líneas de diferentes elementos. Un criterio general es que si se asocia un pico a una línea de un elemento, deben estar también presentes todas las líneas de menor energía. Otro posible inconveniente son efectos espurios como los “picos suma”, que pueden ser minimizados manteniendo el tiempo muerto del detector relativamente bajo.

En conclusión, en el caso de películas delgadas, EDS es una técnica útil y rápida para determinar la presencia de elementos químicos en una muestra siempre que $Z \geq 11$. Sin embargo, los resultados cualitativos deben ser obtenidos e interpretados cuidadosamente dado el incumplimiento de varias de las hipótesis que generalmente se asumen en la cuantificación estándar. En este trabajo, además de los programas provistos por el fabricante, realizamos simulaciones con el programa *DTSA-II* [74].

2.3. XRD y XRR

La interferencia es un fenómeno cuya manifestación es común a una gran variedad de procesos físicos. En particular, si la radiación es de rayos X y la superposición se origina por la interposición de un sólido, es posible estudiar dos fenómenos diferentes. Por un lado, en una configuración de Bragg-Brentano (*Fig. 2.3a*) a bajo ángulo ($2\theta \leq 10^\circ$) podemos explorar la reflectividad (XRR) mientras que para altos ángulos ($2\theta \geq 10^\circ$) emerge el fenómeno de difracción (XRD). Si bien existen efectos de interferencia en ambos casos, para interpretar los resultados a bajos ángulos se considera cada material como un medio continuo, mientras que para altos ángulos la estructura interna de los materiales es relevante. La técnica de XRR permite determinar la densidad electrónica, la rugosidad y el espesor de ciertas películas delgadas, mientras que XRD es una herramienta poderosa para estudiar la estructura cristalina de los materiales.

Se emplearon dos equipos diferentes para realizar las mediciones con rayos X; los

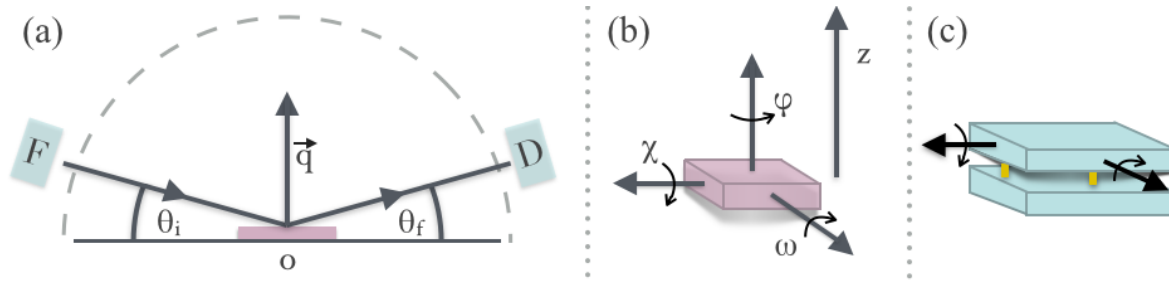


Figura 2.3: Definición de la configuración de Bragg-Bentano y de los grados de libertad en el difractómetro *PANalytical Empyrean*. En la configuración de Bragg-Bentano (a) el vector de difracción \vec{q}/\vec{n} es paralelo a la normal de la muestra. (b) Los ángulos φ , ω y χ corresponden a tres rotaciones ortogonales, siendo el eje de rotación asociado a φ paralelo a Z . Además, se presenta el sistema que permite inclinar la platina sobre dos ejes perpendiculares ajustando manualmente dos tornillos (c).

difractómetros *Phillips PW 3710* y *PANalytical Empyrean* del Laboratorio de Caracterización de Materiales del CAB. Inicialmente se utilizó el equipo *Phillips PW 3710*, en el cual el detector y el portamuestras pueden rotar sobre el eje O , mientras que el emisor, un tubo de Cu ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$), se encuentra fijo. La línea K_β es atenuada por un filtro de Ni y además se emplea un monocromador de grafito para eliminar los efectos de las colisiones inelásticas. El detector es un contador proporcional de gas Xe . El segundo equipo, el difractómetro *PANalytical Empyrean*, incorpora mejoras sustantivas con un detector ultra-rápido *PIXel^{3D}* y la posibilidad de usar una cuna de Euler de 3 ejes (χ , φ , y Z)[75]. Existen además dos grados de libertad adicionales, ya que es posible inclinar la platina sobre dos ejes perpendiculares ajustando manualmente dos tornillos. En la *Fig. 2.3b* se definen los grados de libertad mencionados. Los sistemas de difracción contienen un número significativo de elementos ópticos, atenuadores, filtros, slits, etc., que deben ser configurados de acuerdo a los requerimientos de la medición a realizar [76]. A continuación describiremos la configuración de las distintas mediciones realizadas:

- **Barrido Z :** Este tipo de medición se realiza en el equipo *Empyrean* con el objetivo de determinar el valor óptimo de la coordenada Z de la muestra, de modo que la superficie de la misma se encuentre en el punto O . Para ello se enfrentan la fuente y el detector, lo que equivale a $\theta = 0$, y se varía constantemente Z en un rango que incluya tanto la incidencia total como la interposición de la muestra en el camino óptico del haz. El resultado obtenido, como se muestra en la *Fig. 2.4a*, presenta luego de un rango de intensidad constante (incidencia total) un primer escalón asociado a la interposición de la muestra. El valor óptimo de Z corresponde a $\sim 1/2$ del escalón. Dado que este grado de libertad no está presente en el equipo *Phillips PW 3710*, es necesario corregir los datos obtenidos [77].
- **Barrido ω :** Usualmente, al montar una muestra, ésta no se encuentra en la condi-

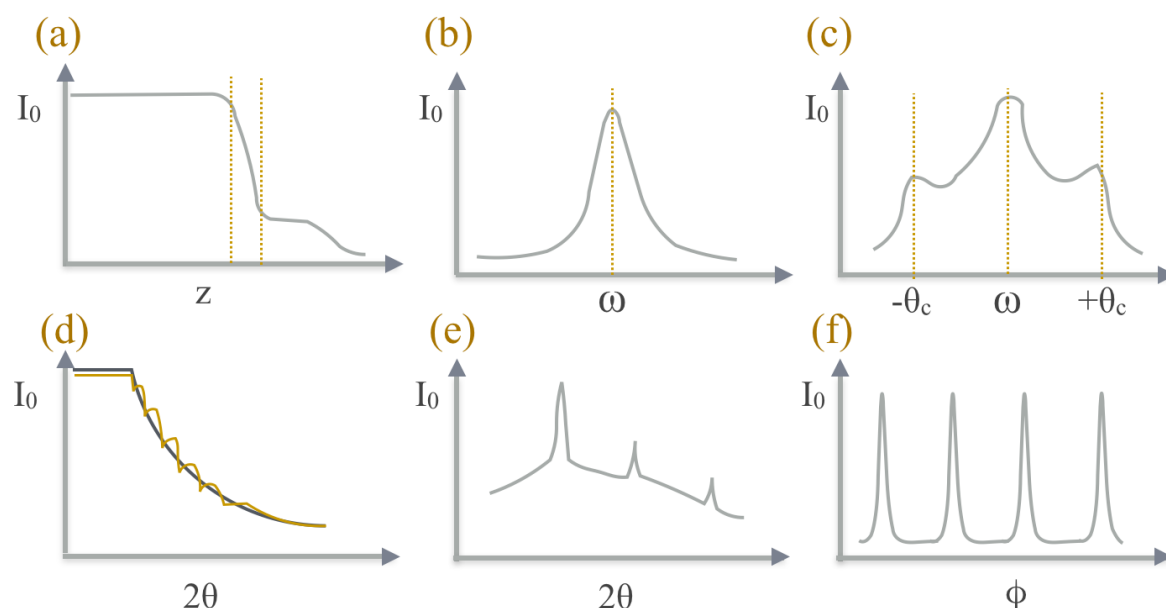


Figura 2.4: Representación esquemática de mediciones típicas de XRR y XRD en películas delgadas. Barrido Z (a), barrido ω a alto (b) y bajo ángulo (c), XRR de una película delgada poco rugosa y de un sustrato (d), patrón de difracción de un material monocristalino (e), y un barrido ϕ .

ción especular ($\theta_i = \theta_f$). Un barrido ω o curva de hamacado permite corregir esta desalineación al realizar una medición en la que se mantiene la condición $2\theta = cte$ pero se varía el ángulo ω . De este modo es posible encontrar la configuración en la que se maximiza la señal de reflectividad a bajo ángulo o la de un pico de difracción a alto ángulo. Además de la posibilidad de alinear la muestra, los barridos ω proveen información significativa sobre las muestras. El ancho de los picos a altos ángulos, *Fig. 2.4b*, está relacionado con el grado de desorden asociado a defectos como dislocaciones, curvaturas o distribuciones tipo mosaico. En el caso de bajo ángulo, *Fig. 2.4c*, es posible observar dos picos satélites adicionales si el *scattering* difusivo es significativo. Estos picos, denominados *Yoneda wings*, se ubican simétricamente en las condiciones $\omega = \pm\theta_c$ [78, 79].

Como vimos, una curva de hamacado permite alinear la muestra maximizando la señal de reflectividad o de difracción para un valor particular de 2θ . En el caso específico de las películas delgadas, hay que tener en cuenta que realizar esta corrección respecto a un pico de difracción asociado a la estructura cristalina del sustrato puede no corresponder a la condición óptima para los picos propios de la película e incluso en general no coinciden con la orientación ideal para las mediciones de XRR. En situaciones extremas, de un alto grado de mosaicidad, es posible suprimir completamente un pico en mediciones $\theta - 2\theta$, por lo que se debe tener cautela en el caso de querer realizar un análisis cuantitativo comparando intensidades.

- Barrido $\theta - 2\theta$: Esta es la configuración estándar para las mediciones de reflectividad a bajo ángulo y de difracción a alto ángulo. Se varía continuamente $\theta = \theta_i = \theta_f$ mientras se colecta el haz saliente, obteniéndose como resultado una curva de intensidad, I , en función de 2θ . En la *Fig. 2.4d* se presentan dos esquemas de resultados de XRR; de una película delgada con poco rugosidad y de un sustrato solo. En ambos casos, la intensidad es constante hasta un ángulo crítico θ_c , y luego se observa un decaimiento abrupto. En el caso de la película delgada se observa además una modulación de la intensidad debido a la interferencia asociada a la presencia de interfases. A partir de los datos experimentales y un modelo apropiado, es posible obtener la densidad, la rugosidad y el espesor de la película delgada. Por otro lado, la medición de difracción (*Fig. 2.4e*) presenta un conjunto de máximos sobre un fondo disperso. Dichos picos estarán asociados a la difracción de una o más familias de planos cristalinos. La indexación de los picos, es decir la identificación de los respectivos índices (h, k, l) , permitirá identificar la estructura cristalina y obtener los parámetros de red. Esto se realiza teniendo en cuenta la ley de Bragg, que establece que:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.2)$$

donde λ es la longitud de onda característica de los Rayos X utilizados, d_{hkl} es la distancia entre dos planos (h, k, l) sucesivos de la red y θ es el ángulo de incidencia de los Rayos X.

- Barrido φ : La posibilidad de inclinar y orientar las muestras variando las coordenadas φ y χ , permite explorar aquellas familias de planos (h, k, l) que no son normales a la superficie de la muestra. En particular, si se conocen los valores χ y 2θ que cumplen con la condición de difracción de una dada familia de planos (h, k, l) del film, los barridos φ permiten estudiar la distribución en el plano y la orientación relativa entre dicha estructura y la del sustrato.

2.4. Mediciones de transporte

Uno de los objetivos centrales de la física del estado sólido es entender y describir adecuadamente el comportamiento de un material bajo el efecto de un “campo externo”, por ejemplo al aplicar un campo eléctrico. Desde un punto de vista fundamental, las mediciones de transporte eléctrico permiten estudiar de forma indirecta la relación de dispersión $E = E(k)$ cerca de la superficie de Fermi. En contraposición a otras técnicas directas más sofisticada, como ARPES, este tipo de mediciones han sido tradicionalmente empleadas, por lo que existen bases conceptuales sólidas para

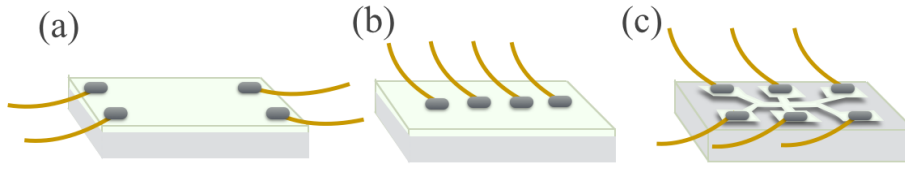


Figura 2.5: Esquemas de las configuraciones de contactos eléctricos empleadas: (a) Montgomery, (b) lineal y (c) litografía óptica.

interpretar los resultados experimentales a partir de diferentes modelos de la estructura electrónica. Las mediciones de transporte eléctrico constituyen una técnica central en el trabajo de investigación asociado a esta tesis. Debido a la naturaleza del trabajo realizado, que incluye tanto la caracterización como un estudio detallado de las propiedades de las muestras, se emplearon dos estrategias diferentes en relación a la medición de propiedades de transporte.

En una etapa preliminar de caracterización, usualmente es conveniente tener información sobre el comportamiento de la resistencia en función de temperatura ya que, como veremos en los siguientes capítulos, existe una fuerte evolución de $R(T)$ en función del espesor. Para ello, se realizaron mediciones a cuatro puntas de la resistencia normalizada, $R_{\text{norm}}(T) = R(T)/R_0$. Se usaron dos configuraciones de contacto particulares: (a) tipo Montgomery, la cual consiste en colocar contactos en los extremos del *film*, como se esquematiza en la Fig. 2.5a y (b) lineal (Fig. 2.5b). De este modo, se minimizan posibles alteraciones en la superficie como consecuencia de la manipulación y se conserva el volumen total de muestra (lo que no ocurre en el caso de hacer litografía), para poder realizar posteriormente mediciones con otras técnicas tales como mediciones de magnetización o XRD. Este tipo de caracterización se realizó empleando un *pulse tube cryogenerator* de la marca SHI que permite enfriar las muestras hasta ~ 3 K en 3 horas y un portamuestras que permite montar en simultáneo hasta cuatro muestras. De este modo se pudieron medir del orden de 300 muestras durante esta tesis.

Con la intención de profundizar el conocimiento sobre la estructura electrónica, se realizaron mediciones detalladas de resistividad, magnetoresistencia y efecto Hall, en aproximadamente 10 muestras seleccionadas. Para este tipo de mediciones es necesario conocer con exactitud las dimensiones, para lo cual la geometría se define con litografía UV con el equipo *Suss MJB4 DUV* y un posterior ataque iónico empleando el sistema *Reactive Ion Etching* (RIE) de la marca AJA [80, 81]. En todos los casos la resina empleada para definir la estructura de contactos es *Microposit S1400-31*, en conjunto con el revelador *AZ400K*. En la Fig. 2.5c se presenta una geometría típica de contactos realizados con litografía óptica. Estas mediciones se realizaron en un crióstato *OXFORD* de ^4He en el que se puede aplicar un campo magnético de hasta 18 T gracias a una bobina superconductora de Nb_3Sn ($T_c = 18$ K)[82]. La transferencia de calor entre la muestra y el flujo continuo de gas ^4He permite variar la temperatura de la muestra en

el rango entre 1,8 y 300 K. Para ello, se controla la temperatura del gas, mediante un calefactor y un termómetro, y la circulación del mismo. También es posible cambiar el ángulo entre la muestra y el campo alrededor de un eje perpendicular al campo, empleando un rotador.

En cualquiera de los dos tipos de mediciones es necesario conectar las muestras a los equipos de medición. En la mayoría de los experimentos realizados se ejecutaron mediciones DC, para lo cual se utilizaron fuentes de corriente *Keithley* 220 y 224, y los nanovoltímetros *HP 34420A* y *Keithley* 181 y 182. En algunos casos se usó un puente resistivo *LR-700* que opera en AC (16 Hz).

2.5. Mediciones de Magnetización

Como mencionamos en la introducción, una de las propiedades que define a los superconductores es la expulsión de campos magnéticos externos, en determinado rango del diagrama de fases. Por ende, estudiando la dependencia de propiedades como la magnetización en función de temperatura y campo magnético, es posible confirmar que un material es superconductor, además de obtener información cuantitativa sobre el desempeño particular de cada muestra. Por otro lado, como algunas de las posibles fases espurias (Fe_7Se_8 , FeO , Fe_3O_4 , etc.) poseen magnetismo intrínseco, este tipo de medición constituye una fuente de información valiosa. Las mediciones de magnetización se realizaron empleando un equipo MPMS-5S (*Magnetic Property Measurement System* de *Quantum Design*)[83]. Dicha facilidad permite controlar la temperatura en el rango de 2 – 400 K y aplicar un campo magnético de hasta 5 T. El componente principal de la facilidad es un sistema amplificador superconductor denominado SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*), basado en junturas Josephson, que permite obtener una resolución de 10^{-6} a 10^{-7} emu. El equipo mide momentos magnéticos, lo que permite determinar la magnetización y la susceptibilidad.

En la configuración longitudinal, i.e. \hat{m}/\hat{B} , la medición se realiza desplazando la muestra a través de una bobina de detección. Dicha bobina está acoplada al sistema SQUID por un circuito cerrado superconductor. Por lo tanto, la variación de corriente en la bobina, que es proporcional al momento magnético de la muestra, produce una variación correspondiente en el voltaje del SQUID. El valor de momento magnético se obtiene midiendo la tensión del SQUID en función de la posición a lo largo del recorrido a través de la bobina y realizando un ajuste asumiendo que lo medido corresponde al desplazamiento de un dipolo. Esto implica una funcionalidad como la que se muestra en la *Fig. 2.6*. El equipo MPMS realiza automáticamente dicho ajuste.

Si la magnetización de la muestra es significativa, se define a la posición del barrido que corresponde con el máximo de $|V|$ como el punto de referencia. Sin embargo, si la señal es pequeña, situación recurrente en este trabajo, esta estrategia no resulta

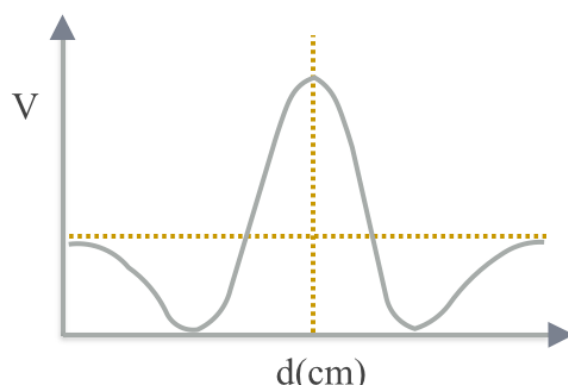


Figura 2.6: Señal de salida SQUID correspondiente al desplazamiento de un dipolo magnético a través de las espiras [83].

conveniente. En su lugar, se define el centro con otro material (muestra patrón de Pd) y luego se coloca la muestra en la misma posición, lo que usualmente implica desviaciones menores a 1 mm. Por otro lado, en algunos casos el portamuestras puede generar una señal espuria pequeña. El centro asociado a dicha contribución puede estar levemente desplazado respecto al de la muestra. Este tipo de desviaciones pueden ser eliminadas usando un software denominado *Fiteator 2.0*, el cual es un paquete de rutinas en *Visual Basic* desarrollado previamente por miembros de la División Bajas Temperaturas.

2.6. AFM

A partir de mediciones por Microscopia de Fuerza Atómica se puede obtener información cuantitativa sobre la topografía de las muestras. El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en las fuerzas entre los átomos pertenecientes a una superficie y los de una punta nanométrica lo suficientemente cercana. Esta fuerza puede producir una deflexión en el cuerpo al que pertenece la punta (*cantilever*) cuya magnitud depende fuertemente de la separación entre la punta y la muestra, lo que permite mapear la topografía de la superficie (modo *tapping*). Por otro lado, en el modo de operación de contacto la fuerza ejercida sobre la punta es repulsiva debido a la cercanía la superficie [2]. El equipo empleado, *Veeco Dimension 3100*, se encuentra en la División Resonancias Magnéticas del CAB [84]. Opera en aire, en modo contacto o *tapping*, con una resolución lateral de hasta 20 nm y de menos de 1 nm en altura³.

Típicamente, la información obtenida sobre la superficie consiste en datos de altura (Z) en función de la posición (x, y) . Los valores de rugosidad R_q y R_a , que pueden obtenerse a partir de un análisis estadístico de los valores de $Z = Z(x, y)$, son parámetros ampliamente utilizados para describir la calidad de películas delgadas. R_q es la

³Todas las mediciones presentadas en esta Tesis fueron realizadas por el Dr. Martín Sirena o el Dr. Luis Avilés.

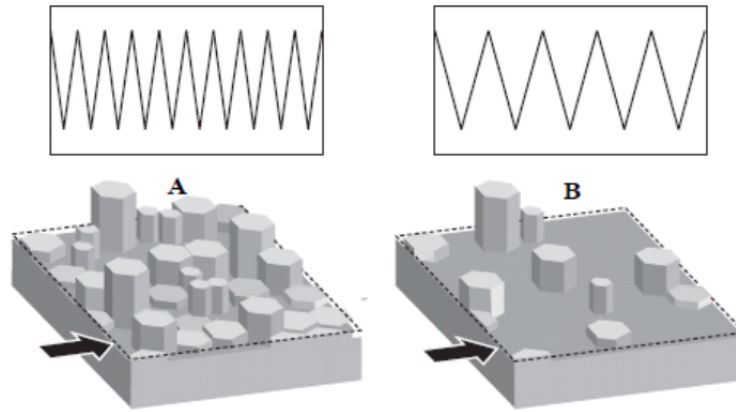


Figura 2.7: Comparación esquemática de dos superficies con rugosidades R_q semejantes, pero con frecuencias espaciales diferentes. Las flechas indican el plano de referencia. Imagen tomada de [85].

desviación estandar (rms) de las variaciones de altura respecto a un plano de referencia, $R_q = \sqrt{\sum z_i^2 / N}$, mientras que $R_a = \sum |z_i| / N$ es el promedio aritmético del valor absoluto de las desviaciones de alturas respecto al plano. Sin embargo, se debe tener en mente que son escalares obtenidos a partir de datos de la topografía de una superficie. En el límite de películas delgadas con superficies relativamente planas, es decir en el límite bidimensional, los valores de rugosidad son un parámetro representativo de la desviación respecto a la idealidad. Sin embargo, en el caso de muestras nano o microestructuradas, hay mucha información que se pierde ya que estos parámetros están basados en cálculos de mínimos cuadrados, por lo que los algoritmos no contemplan correlaciones espaciales. En la *Fig. 2.7* se muestran dos superficies con rugosidades RMS iguales pero con distribuciones espaciales muy diferentes [85].

Para analizar los resultados obtenidos, se empleó el software *Nanoscope Analysis* [85]. El comando *Roughness* permite, a partir de los datos experimentales, hacer un análisis estadístico y obtener información cuantitativa sobre la superficie en estudio, por ejemplo los valores de rugosidad R_q y R_a . Previamente, es necesario realizar correcciones debido a posibles distorsiones como inclinaciones o doblado, ya que en caso contrario los resultados pueden no ser representativos. Para ello se pueden usar dos funciones:

- *Plane fit*: Ajusta un polinomio a la imagen y lo sustrae. Según el orden se puede centrar los datos (orden 0), remover inclinaciones (1^{er} orden) o curvaturas (2^{do} o 3^{er}).
- *Flatten*: Ajusta un polinomio ($n = 0, 1, 2, 3$) a cada línea del barrido.

2.7. TEM

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica fascinante que ha contribuido notablemente al conocimiento en la ciencia de materiales, ya que permite explorar casi simultáneamente tanto el espacio real como el recíproco, hasta escalas atómicas. Sin embargo, dada la alta resolución que es posible alcanzar, el volumen total de muestra “sensada” es mínima, por lo que podría llegar a resultar no representativa a escalas macroscópicas (“...*know the forest before you start looking at the veins in the leaves on the trees*”[86]). Los microscopios de transmisión son equipos complejos y costosos, constituidos principalmente por tres partes: el sistema de iluminación (cañón y lentes condensadoras), el sistema objetivo (lente objetivo, portamuestras) y el sistema de formación de la imagen (lentes de magnificación y proyección) [86, 87]. El sistema de iluminación puede ser operado en dos configuraciones: haz paralelo, usado para imágenes generales y en *selected area diffraction (SAD)*, y haz convergente, principalmente usando para STEM (*scanning transmission electron microscope*), espectroscopía y CBED (*convergent beam electron diffraction*). A continuación se describen brevemente algunas de las modalidades de operación empleadas:

- **Modo imagen:** Se obtienen imágenes magnificadas en las que el contraste se debe a la dispersión del haz al atravesar la muestra. Si la imagen se forma con el haz transmitido directo se denomina de campo claro (*bright field*). Al contrario, si se utilizan los haces difractados se habla de campo oscuro (*dark field*).
- **HRTEM:** En el caso de trabajar en el límite de alta resolución, se puede acceder a información en la escala de hasta 0,1 nm, asociada con el orden atómico. Las imágenes de alta resolución se forman por la interferencia de la función de onda de los electrones luego de salir de la muestra. Se trata de un contraste de fase entre el haz transmitido y varios haces difractados. En este límite, es indispensable tener en cuenta la influencia del equipo de medición, ya que el resultado obtenido no es directamente interpretable como la imagen de la red de átomos. Las variaciones de intensidad observadas en las imágenes no se deben solamente a la presencia de la muestra sino también a la presencia de la lente, que produce una modulación descrita matemáticamente por la función CTF (*contrast transfer function*). Además, es usual la presencia de artefactos que pueden dificultar la correcta interpretación de los resultados. Por ende, en la mayoría de los casos será necesario realizar simulaciones para interpretar correctamente los resultados.
- **SAD:** En el modo difracción, el haz de electrones incidente es paralelo. El patrón de difracción que se obtiene provee información cristalográfica bidimensional, ya que la condición de Bragg está relajada en muestras finas. En el caso de un

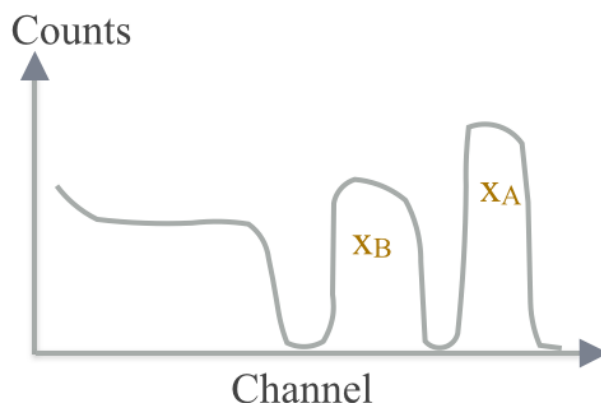


Figura 2.8: Esquema de un espectro típico de RBS de una película delgada de composición $A_{1-x}B$. El número de cuentas en función del número de canal (que es proporcional a la energía de las partículas luego de la colisión) presenta un continuo a bajas energías y dos mesetas, cada una asociada a uno de los elementos químicos presentes. Las intensidades integradas de cada meseta se denotan como x_A y x_B [88].

material cristalino, de acuerdo a la estructura cristalina se observará un arreglo particular de puntos.

La técnica TEM requiere que la longitud de la muestra en la dirección del haz de electrones sea ≤ 100 nm, para que la intensidad del haz luego de atravesar la muestra sea significativa. Para alta resolución, este requerimiento se agudiza, ya que espesores iguales o menores a 20 nm son mandatorios. En el caso de que las muestras sean películas delgadas, la preparación para que cumplan con dicho requerimiento usualmente implica el corte y la manipulación de lamelas con la técnica FIB (*Focused Ion Beam*). Para esta tesis, la preparación de muestras fue realizada gracias a una colaboración con el Centro de Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario (INTI). Se cortaron lamelas con la técnica FIB (*Focused Ion Beam*), disponible en un microscopio de doble haz FIB/SEM *FEI Helios Nanolab 650*. Las mediciones que presentaremos fueron realizadas en colaboración con el Dr. H. Troiani y el Dr. A. Tolley. Se emplearon los equipos *TEM CM200UT* y el *FEI TECNAI F20* de División Metales, del CAB.

2.8. RBS

Con la intención de estudiar de forma independiente la superficie de algunas muestras y corroborar los resultados obtenidos sobre la composición y el espesor de las mismas, se realizan mediciones empleando la técnica de *Rutherford backscattering spectroscopy* (RBS), basada en la colisión de núcleos atómicos. Usualmente, iones livianos como protones (H^+) o partículas alfa (He^{2+}) con energías del orden del MeV inciden sobre la superficie de una muestra, y a partir del análisis de las partículas retrodispersadas es posible obtener información sobre la composición, el espesor y la homogeneidad de la

muestra [88]. Es una técnica no destructiva y típicamente no requiere de una muestra estándar para la cuantificación. Además, permite realizar análisis en profundidad con resolución de hasta algunos nanómetros. En la *Fig. 2.8* se presenta esquemáticamente un espectro típico, expresado en término del número de cuentas en función del número de canal (que es proporcional a la energía de las partículas luego de la colisión). Se observa un continuo a bajas energías y algunas mesetas, cada una asociada a un elemento químico presente. Todas las mediciones presentadas en esta tesis fueron realizadas por el Dr. Sergio Suarez. Se empleó el acelerador de iones TANDEM del área Colisiones Atómicas del CAB y los espectros fueron simulados con el código SIMNRA.

Capítulo 3

Fabricación y optimización de las propiedades físicas de películas delgadas de β -FeSe

“Like a chemical compound, scientific knowledge is purified by recrystallization. When first published, each grain of fact or theory shines from a mud of irrelevant or erroneous details. In subsequent discussion the grains are redissolved, and filtered. Finally, in books and treatises, the solution is allowed to precipitate into a single crystal where each atom seems inevitably to be in its proper place.”

— J. M. Ziman, 1960 [89]

En general, el proceso de fabricación y optimización de muestras es iterativo. En estadios iniciales, se experimenta buscando la influencia de diferentes parámetros que puedan afectar las propiedades de las muestras. Habiendo identificado la relevancia de cada uno, es deseable avanzar a una siguiente instancia en la que se pretende, con el conocimiento adquirido, controlar y optimizar selectivamente las propiedades. En este capítulo describiremos las estrategias empleadas para la optimización de las propiedades de películas delgadas de β -FeSe fabricadas por *sputtering*.

3.1. Descripción general

El proceso de determinación de la influencia de ciertos parámetros relevantes sobre las propiedades de las películas delgadas es desafiante, ya que está íntimamente relacionado con los procesos físicos asociados a la nucleación y al desarrollo de la microestructura de las muestras. Como parámetro relevante entendemos toda variable

física que pueda implicar un cambio significativo de las características de las muestras. La lista incluye parámetros de control obvios propios de la técnica de fabricación, como la temperatura del sustrato, y otros no tan evidentes *a priori* como el tiempo de degradación de las muestras. A continuación se listan los parámetros que referiremos en las siguientes secciones: temperatura de sustrato (T_s), presión base (P_{base}), presión de argón (P_{Ar}), potencia de *sputtering* (P), distancia blanco sustrato ($d = d(h, \phi)^1$), tipo de sustrato, tipo de blanco, tiempo de crecimiento (τ), espesor (t), tiempo y atmósfera de enfriamiento, tiempo de *pre-sputtering* y tiempo de envejecimiento.

Dado el número de parámetros independientes y el tiempo que implica la fabricación y caracterización de una muestra, no resulta viable explorar los mismos de forma arbitraria. Una alternativa, es variar sistemáticamente un parámetro manteniendo constante el resto de las variables. Como referencia para la elección de los parámetros fijos se pueden considerar valores reportados en la literatura o acordes a la experiencia previa. En el caso de encontrar resultados positivos, es factible tratar de optimizar el resto de los parámetros. De este modo, es posible mejorar iterativamente los resultados obtenidos. Sin embargo, a pesar del esfuerzo metódico en explorar el espacio de parámetros, es imposible asegurar que se han encontrado los mejores valores. Los resultados obtenidos pueden ser contrastados con reportes previos obtenidos incluso con otras técnicas de fabricación.

Como consecuencia de la naturaleza sistemática de la estrategia mencionada anteriormente, surge la necesidad de tratar de evitar la influencia de posibles variables ocultas. Esto puede ocurrir, por ejemplo, si cronológicamente se fabrica una serie de muestras variando de forma monótona un parámetro de control y simultáneamente se degrada algún elemento del sistema, como por ejemplo el blanco o el sistema calefactor. En el caso del blanco la degradación podría implicar un cambio monótono en la composición del mismo, mientras que el deterioro del sistema calefactor podría conducir a una desviación sistemática en la medición de la temperatura. En ambos casos, la existencia de una variable oculta como la degradación podría inducir una interpretación errónea de la correlación entre las propiedades de las muestras y el parámetro de control. Por ende, un criterio adecuado es, en la medida de lo posible, evitar variar monótonamente el parámetro cuya influencia se pretende estudiar, además de verificar sistemáticamente el estado de los elementos del sistema de *sputtering*.

A continuación describiremos las primeras pruebas de fabricación y optimización de películas delgadas de *FeSe*. Las muestras fueron agrupadas en diferentes conjuntos o series, de acuerdo al tipo de objetivo planteado y al grado de avance obtenido. En términos generales, cada serie coincide cronológicamente con una ventana de uso del equipo de *sputtering*. Debido a esta alternancia y a la variabilidad de las propiedades de

¹El sistema de posicionamiento del equipo ALCATEL permite posicionar el blanco controlando la coordenada vertical (h) como la radial (ϕ).

las muestras, se puso especial énfasis en verificar la reproducibilidad de los resultados.

3.2. Serie 1: Experimentos preliminares

Los objetivos planteados en esta etapa inicial fueron encontrar un conjunto preliminar de condiciones óptimas para la generación del plasma y estudiar la adherencia del Se sobre el sustrato. Para ello se probaron inicialmente los siguientes parámetros: $\tau = 10$ min, $T_s = T_{\text{amb}}$, $P = 50$ W, $P_{\text{Ar}} = 10$ mTorr, blanco FeSe#1 y como sustrato se empleó Si. Si bien, debido al *lattice mismatch*, el Si (100) no es un tipo de sustrato óptimo para el crecimiento de *films* epitaxiales de β -FeSe, dado el bajo costo, resulta útil para realizar una primera exploración de los parámetros de crecimiento. En principio, el tipo de blanco empleado podría permitir controlar el contenido de Se de las muestras ajustando la relación entre áreas expuestas de Fe y Se. Sin embargo, el principal desafío es la volatilidad del Se, teniendo en cuenta las altas temperaturas que puede alcanzar el blanco en operación debido al bombardeo con iones, a pesar de la refrigeración.

En primer lugar se experimentó con las condiciones necesarias para generar y mantener un plasma estable. Se encontró que, para cumplir con dicho propósito, es necesario aumentar P_{Ar} hasta ~ 50 mTorr. Por otro lado, con $P = 50$ W se observó una disminución abrupta en el contenido de Se del blanco debido a la erosión de las láminas de Se del blanco FeSe#1. Por lo tanto, se concluye que es necesario aumentar la presión de Argon P_{Ar} para mantener un plasma estable, disminuir la potencia para evitar el fundido o sublimación de las láminas de Se, y restaurar las láminas de Se del blanco.

3.3. Serie 2: Indicios de superconductividad

El objetivo en este caso fue encontrar un conjunto de condiciones óptimas de crecimiento de películas delgadas de β -FeSe, con el foco en las propiedades básicas de las películas delgadas; i.e. estructura cristalina, rango de composición y propiedades de transporte eléctrico. Con tal fin se fabricaron distintos conjuntos de muestras utilizando una nueva distribución de láminas de Se sobre la superficie del blanco de Fe comercial (blanco FeSe#2.). En conformidad a lo aprendido a partir de la *Serie 1*, se utilizaron los mínimos valores posibles de potencia y P_{Ar} ; $P = 8$ W y $P_{\text{Ar}} = 45$ mTorr. Los resultados, divididos en dos subseries (*Serie 2-I* y *Serie 2-II*), se describen a continuación.

3.3.1. Serie 2-I

Dado que, según reportes previos [53, 54], la T_s es un parámetro crucial para optimizar las propiedades de muestras de β -FeSe crecidas por *sputtering*, se estudió en primer lugar la influencia de dicha variable. Con tal fin, se fabricó un conjunto de muestras

variando sistemáticamente T_s desde temperatura ambiente hasta 600 °C, manteniendo los valores del resto de los parámetros de control constantes: $P_{base} \leq 3 \times 10^{-6}$ Torr, $P_{Ar} = 45$ mTorr, $h = 2,75$, $P = 8$ W, $\tau = 30$ min y sustrato Si (001). En la *Fig. 3.1* se presentan resultados de mediciones de caracterización de las muestras obtenidas. Los paneles (a) y (c) muestran resultados de XRD, mientras que el panel (b) resume los de EDS.

Consideremos en primer lugar los resultados de difracción de rayos X. En términos generales, el análisis de los barridos $\theta - 2\theta$ implica indexar los picos medidos de modo consistente. Esto significa contrastar el resultado experimental con los picos asociados a las posibles familias de planos de una dada estructura cristalina, considerando eventuales pequeñas deformaciones respecto a la estructura *bulk*. En el caso particular de las películas delgadas estudiadas en este capítulo, es natural considerar las estructuras cristalinas de fases constituidas por Fe y Se, como β -FeSe o *hex*-Fe₇Se₈. También se debe evaluar la presencia de otras fases espurias como precipitados de Fe y/o Se puros. Dada la particular tendencia del Fe a oxidarse, además se debe contemplar la eventual inclusión de precipitados de óxidos de hierro (por ejemplo: Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO). Algunos de los polimorfos más relevantes son: α -Fe₃O₄, α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, FeO. En el apéndice A se presenta información cristalográfica de todas estas fases consideradas. En particular, los valores de 2θ de los picos característicos de cada fase. Por otro lado, debemos recordar que la intensidad de los picos de difracción propios de la muestra puede ser varios órdenes de magnitud menor que la intensidad de los picos asociados al sustrato debido a la penetración de los rayos X y al grado de cristalinidad de los sustratos empleados. Esto implica que cualquier señal espuria asociada al sustrato puede ser significativa en comparación con la propia de la película delgada. Por ende, es conveniente comparar los resultados con el espectro de difracción de sustratos prístinos, ya que suelen presentar picos adicionales respecto a los esperados teóricamente.

En concreto, en el caso de las películas delgadas de la *Fig. 3.1(a)*, los barridos $\theta - 2\theta$ para $T_s \geq 400$ °C presentan picos en $2\theta \sim 16,1^\circ$ y $\sim 28,6^\circ$, que pueden asignarse a las familias de planos (001) y (101) de la fase β -FeSe. Esto indica que se ha logrado depositar β -FeSe con al menos dos orientaciones preferenciales en el rango $400 \leq T_s \leq 600$ °C. Los valores de parámetros de red obtenidos revelan una celda unidad tetragonal relajada; i.e. con parámetros de red semejantes a los de muestras de β -FeSe macroscópicas. También se observa la presencia de picos adicionales que pueden ser atribuidos a la nucleación de fases espurias como *hex*-Fe₇O₈ u óxidos de hierro. Los anchos de las curvas de hamacado, $\Delta \sim 5^\circ$, indican un crecimiento texturado. La *Fig. 3.1(b)* es un ejemplo representativo. Si bien las mediciones $\theta - 2\theta$ fueron realizadas luego de maximizar los picos (001) realizando curvas de hamacado, no se observa una sistemática simple al comparar las relaciones de intensidad entre picos asociados a diferentes fases

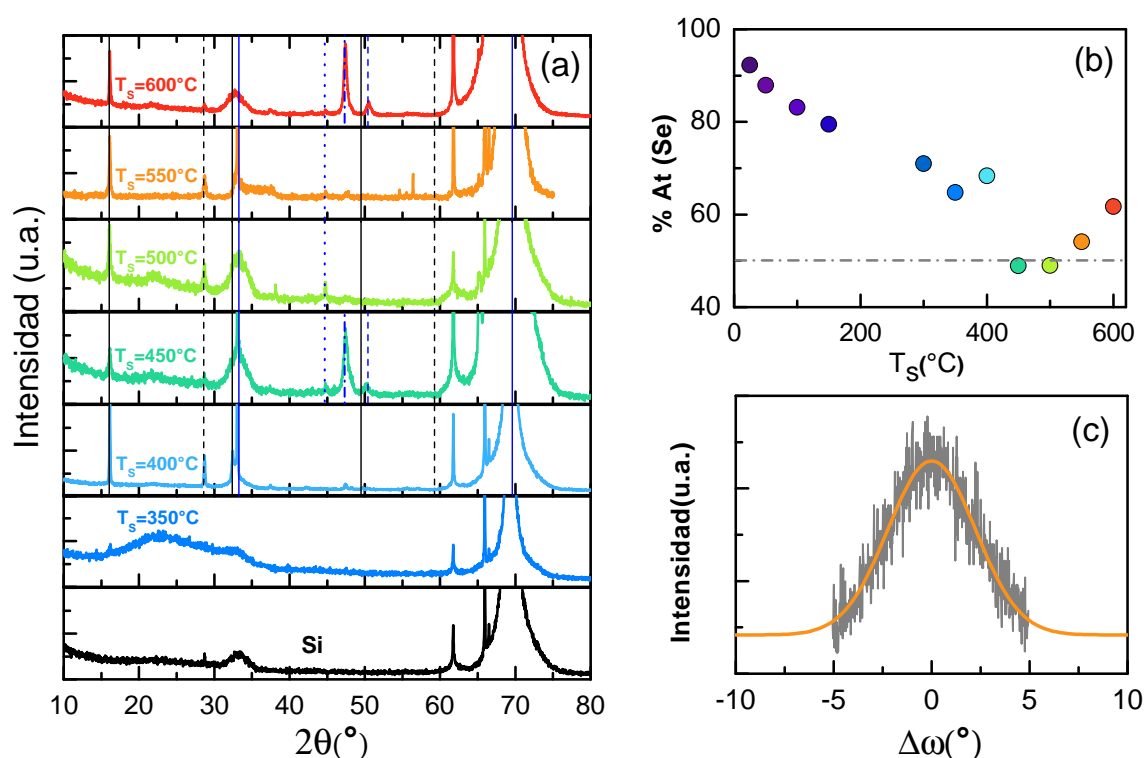


Figura 3.1: Caracterización de muestras de la denominada *Serie 2-I*. (a) Patrones de difracción $\theta - 2\theta$. Se incluye además el resultado obtenido con un sustrato prístino de Si. Las líneas verticales negras indican los valores de 2θ correspondientes a la condición de difracción asociada a las familias de planos (00l) (líneas continuas) y (l0l) (líneas a trazos) del $\beta\text{-FeSe}$. Dependiendo de la muestra, existen picos adicionales que pueden ser atribuidos a la presencia de fases espurias como $hex\text{-Fe}_7\text{O}_8$ (plano (110), líneas azul a trazos), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (plano (104), líneas azul continua), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (plano (422), líneas azul a trazos y puntos) y magnetita (plano (004)) ó Fe (plano (110)) (líneas azul a puntos). (b) Porcentaje atómico de Se en función de T_s . (c) Curva de hamacado o barrido ω del pico (001) para la muestra fabricada a $T_s = 550^\circ\text{C}$. La línea naranja es un ajuste gaussiano.

en función de T_s , lo que revela la complejidad del modo de crecimiento no epitaxial.

Complementariamente, se realizaron mediciones de espectroscopía EDS de todas las muestras de la *Serie 2-I* con una tensión de aceleración de 20 kV. La cuantificación se realizó con las líneas L del Se ($\sim 1,4$ keV) y K del Fe ($\sim 6,4$ y 7 keV). Posteriormente a la implementación de la corrección ZAF, se consideró únicamente las concentraciones relativas de Fe y Se eliminando de este modo la contribución del sustrato. La *Fig. 3.1(b)* presenta el porcentaje atómico de Se ($\%At(Se)$) obtenido de este modo en función de T_s . Se observa un mínimo de $\%At(Se)$ en el rango $[450, 550]^\circ C$, en el que la composición se acerca a la relación estequiométrica de la fase β -FeSe. La desviación de la concentración respecto a lo esperado para valores de T_s menores y mayores es significativa.

Finalmente, presentamos mediciones de transporte eléctrico de muestras crecidas en el rango de $350 \leq T_s \leq 600^\circ C$ (*Fig. 3.2*). Las curvas de resistividad normalizada, $\rho/\rho(280K)$, sin campo magnético aplicado, revelan comportamientos cualitativamente diferentes en función de la temperatura. Para valores de T_s intermedios, 500 y $550^\circ C$, las curvas presentan un carácter metálico en un intervalo de temperatura amplio $[50, 250] K$ y una caída a bajas temperaturas, consistente con una incipiente transición superconductora. Para temperaturas de crecimiento menores y mayores, se observa un aumento de la resistividad normalizada a medida que la temperatura disminuye, es decir un comportamiento tipo semiconductor/aislante. Los valores absolutos de resistencia también se correlacionan con T_s . En la *Fig. 3.2 (b)* se presentan los valores de resistencia a $280 K$ en función de T_s . Dado que las constantes geométricas de los *films* son semejantes, el tipo de funcionalidad observada representa a la de la resistividad eléctrica. Se observa una disminución al aumentar T_s hasta $550^\circ C$ y un posterior aumento en $600^\circ C$. Las caídas de resistividad a bajas temperaturas de las muestras crecidas a $T_s = 500$ y $550^\circ C$ se presentan en detalle en la *Fig. 3.2 (c)*. En el rango de temperatura accesible para estas mediciones las transiciones, con un *onset* de $T_{c,on} \sim 8 K$, son incompletas. La disminución de la resistencia es ligeramente más abrupta en el caso de $T_s = 500^\circ C$, lo que indicaría una transición más angosta.

La correlación entre los resultados experimentales descritos presenta algunas aparentes discrepancias. Por ejemplo, para $T_s = 400^\circ C$ los picos en las mediciones de XRD en $2\theta \sim 16,1$ y $\sim 28,6^\circ$ dan indicio de que la muestra está constituida mayoritariamente por β -FeSe, pero la composición química y la curva de $\rho = \rho(T)$ parecieran no corresponder con dicho resultado. En este contexto surgen algunos interrogantes que van a ser centrales en esta tesis: ¿Cuál es el rango de composición en el que es estable la estructura tetragonal en películas delgadas? ¿Una muestra que posee la estructura cristalina correspondiente a la fase superconductora, puede presentar propiedades de transporte muy diferentes a las esperadas, i.e. un comportamiento tipo semiconductor y sin indicios de superconductividad a bajas temperaturas?

En este sentido, una interpretación integral de los resultados previamente presen-

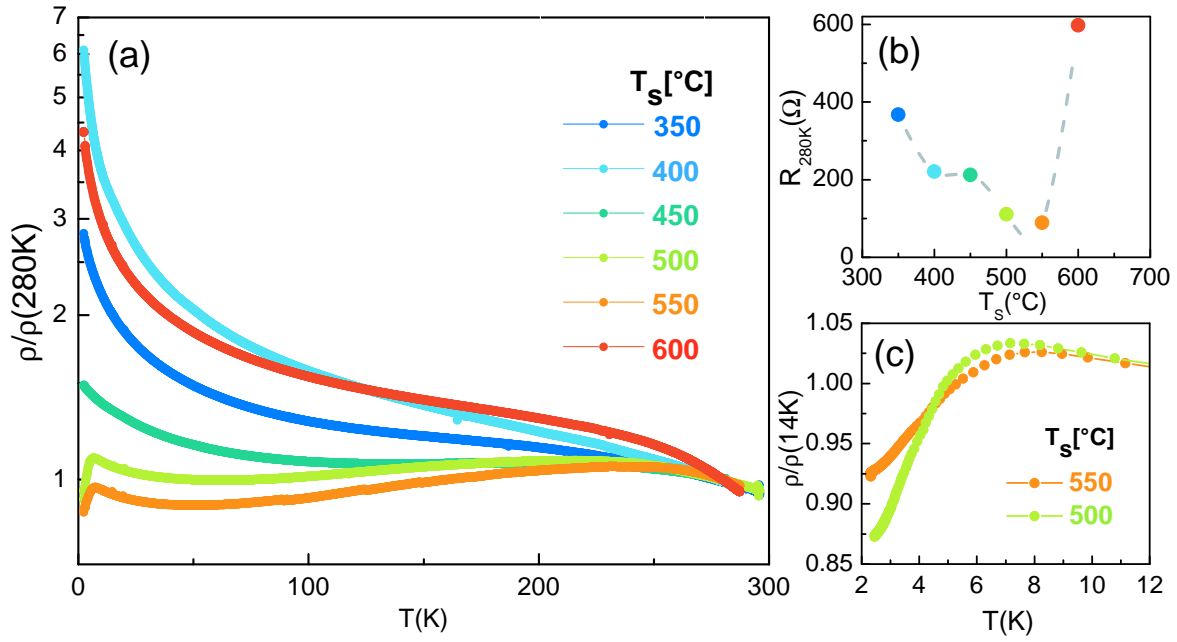


Figura 3.2: Propiedades de transporte de películas delgadas de la *Serie 2-I*. (a) Resistividad normalizada en función de la temperatura con la temperatura de sustrato, T_s , como parámetro. (b) Valores de resistencia a 280 °C en función de $T_s(^\circ\text{C})$. (c) Detalle de la transición superconductora incipiente para las muestras fabricadas a $T_s = 500$ y 550°C .

tados puede obtenerse considerando la morfología de las muestras en la escala mesoscópica. En la *Fig. 3.3* se presentan imágenes SEM de algunas muestras de la *Serie 2-I* para altas temperaturas de crecimiento, $350 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$. Consideremos primero las imágenes de vista superior: Figuras (a), (b), (c) y (d). En todos los casos se observan granos irregulares con una longitud característica del orden de 500 nm que revelan la naturaleza microestructurada de las películas delgadas. Este tipo de morfología descarta un crecimiento en capas, sugiriendo que la formación de granos se debe a que la relación entre las tensiones superficiales es de la forma $\gamma_{sv} \leq \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$, donde los subíndices s , v y f indican, respectivamente, el sustrato, la fase vapor y el *film* (Ver Sección 1.2.1). Esto es razonable, teniendo en cuenta el *lattice mismatch*. Adicionalmente, al inclinar las muestras 55° (*Fig. (e), (f), (g) y (h)*) se distinguen dos tipos de topografías. En todos los casos, salvo para $T_s = 550^\circ\text{C}$ (*Fig. 3.3 (g)*), es notoria la naturaleza tridimensional del arreglo de granos. Por otro lado, se percibe mucho más continua la superficie de la muestra crecida a $T_s = 550^\circ\text{C}$ debido a la percolación de granos relativamente pequeños.

La naturaleza microestructurada, revelada en las imágenes SEM, permitirá discutir e interpretar los resultados obtenidos en las mediciones de EDS, XRD y resistencia eléctrica. En relación a la composición obtenida a partir de mediciones de EDS, como mencionamos en la Sección 2.2, el análisis cuantitativo estándar asume una superficie totalmente plana (límite bidimensional). Una situación radicalmente opuesta, ocurre en el caso de partículas cuyas dimensiones son iguales o menores que el *electron ran-*

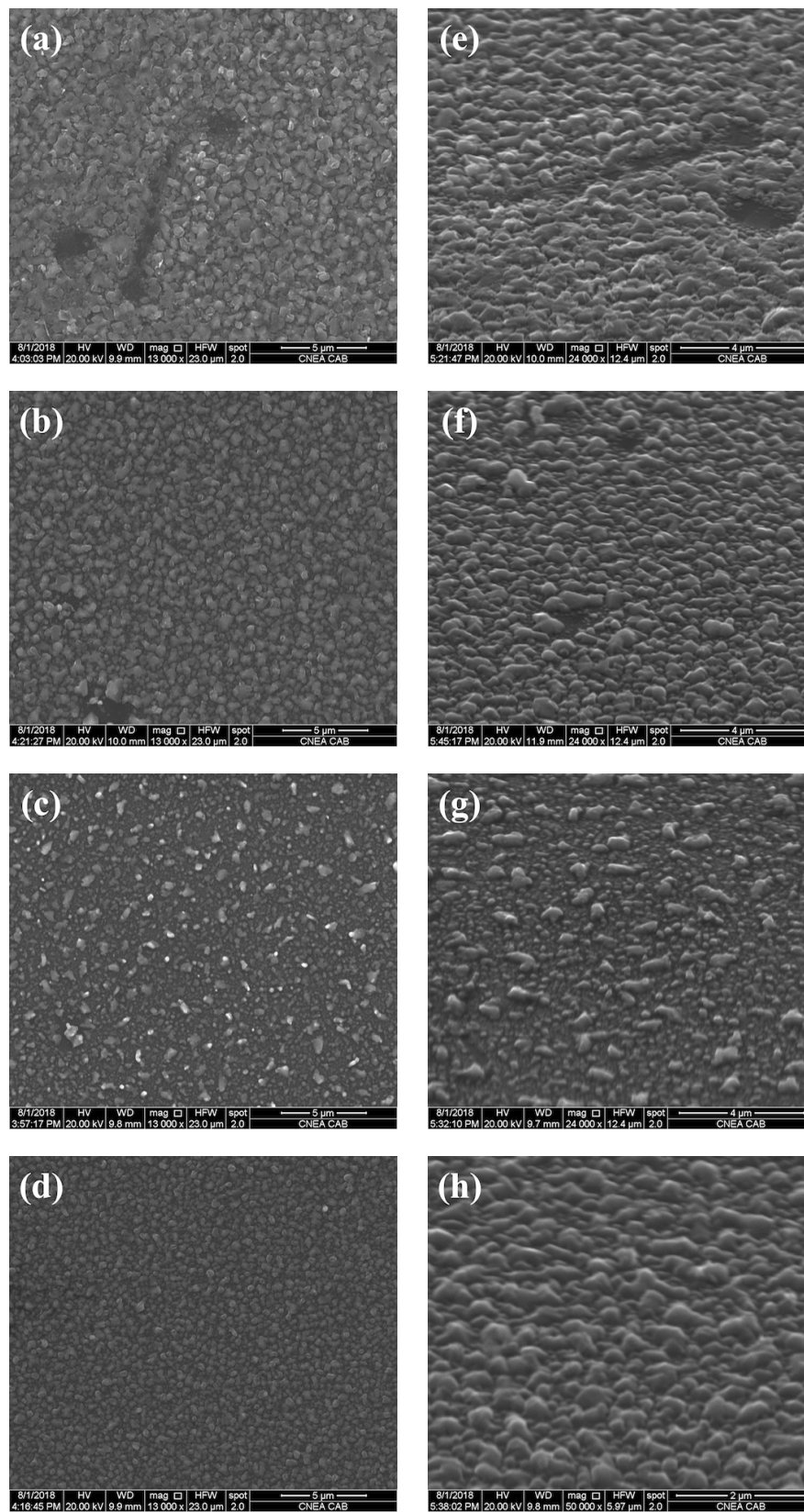


Figura 3.3: Imágenes SEM de muestras de la *Serie 2-I*. Se presentan, respectivamente, una imagen de vista superior (*Top view*) y una de vista inclinada a 55° (*tilted view*): $T_s = 350^\circ\text{C}$ (a) y (e), $T_s = 450^\circ\text{C}$ (b) y (f), $T_s = 550^\circ\text{C}$ (c) y (g), $T_s = 600^\circ\text{C}$ (d) y (h). Las magnificaciones son de 13000X (*Top view*) y de 24000X (*tilted view*).

ge. En este caso, pueden ocurrir desviaciones significativas respecto al valor verdadero de composición debido a diferentes efectos: de masa, de absorción, de fluorescencia y geométrico [70]. La situación intermedia, es decir muestras *bulk* pero rugosas, representa el mayor desafío. En el caso presentado en la *Fig. 3.1(b)*, es posible que los altos valores relativos de %At(Se) puedan deberse a un efecto de absorción geométrico. Debido a que la absorción depende exponencialmente de la distancia que los rayos X recorren en el material, en el caso de partículas aisladas o débilmente acopladas, el recorrido será menor, por lo que la corrección ZAF puede inducir una estimación errónea de la concentración. Dicho efecto es particularmente significativo para fotones de baja energía. Dado que la cuantificación de la concentración de Se se realizó con las líneas L (1,42 keV), es plausible una sobrestimación del %At(Se) debido a un efecto de absorción asociado al tamaño de los granos. Esta hipótesis es además consistente con la caracterización estructural y con el hecho de que resultan sorprendentes los altos valores de %At(Se) dada la volatilidad del Se. Por otro lado, el comportamiento semiconductor podría entenderse considerando el transporte entre granos.

En conclusión, se encontró que en el rango de $500 \leq T_s \leq 550^\circ\text{C}$ los *films* obtenidos presentan una dependencia en temperatura de la resistividad tipo metálica e indicios de superconductividad, como se espera en muestras de β -FeSe. Dicha identificación de fase ha sido corroborada con mediciones de XRD y EDS. Fuera de este rango de T_s , la microestructura de las películas delgadas y el débil acople entre granos puede explicar el comportamiento tipo semimetálico y el aumento aparente del %At(Se). La importancia de controlar T_s para optimizar las propiedades de las películas delgadas de β -FeSe crecidas por *sputtering* ha sido previamente reportada en varios trabajos. La relevancia de nuestros resultados radica en que nos permiten explicar, considerando la microestructura, por qué es importante controlar T_s en el caso de usar Si como sustrato. Nótese que los valores de temperatura en el rango óptimo son mayores al límite de estabilidad de la fase β -FeSe, de 457°C [90]. Si bien es posible que exista un corrimiento sistemático en la determinación de la temperatura del sustrato, el resultado es concordante con reportes previos.

3.3.2. Serie 2-II

Posteriormente a la identificación de un conjunto apropiado de condiciones de crecimiento sobre Si, se procedió a fabricar un nuevo grupo de muestras con la intención de explorar la transferencia de estas condiciones de crecimiento al cambiar el sustrato por STO. Se eligió depositar en un rango acotado de T_s : $500 \leq T_s \leq 550^\circ\text{C}$. Las muestras obtenidas presentaron una disminución significativa en el contenido de Se. Por este motivo no mostramos aquí los resultados obtenidos. El cambio en la composición química se correlacionó nuevamente con la erosión de las lajas de Se del blanco. De este

modo, se ve que a pesar de usar potencias muy bajas los blancos como el FeSe#2 se degradan luego de un número bajo de crecimientos (~ 5). La corta vida de este tipo de blanco impulsó la búsqueda de un nuevo método para obtener un blanco de FeSe. En la sección 2.1.2 se describe la estrategia empleada para obtener el blanco estequiométrico FeSe#3 y en la siguiente sección presentaremos los resultados obtenidos.

3.4. Serie 3: Optimización de las propiedades superconductoras

Se emprendió la fabricación de un nuevo grupo de muestras, capitalizando el conocimiento adquirido con la *Serie 2*, a saber: *i*) es imprescindible una mayor reproducibilidad en la relación Fe/Se del blanco, *ii*) la naturaleza granular de los *films* puede ser determinante sobre las propiedades macroscópicas de las muestras. El objetivo en este caso fue optimizar particularmente las propiedades superconductoras de muestras crecidas sobre STO empleando el blanco FeSe#3. Por claridad, los resultados han sido agrupados en 4 subconjuntos descriptos a continuación.

3.4.1. Serie 3-I:

Empleando el nuevo blanco (FeSe#3) y sustratos STO, se exploró de forma cruzada variaciones en la distancia blanco-sustrato y temperatura de sustrato, T_s , en los siguientes rangos: $1,75 \leq h \leq 2,75$, $400^\circ\text{C} \leq T_s \leq 530^\circ\text{C}$. Se mantuvieron constantes los siguientes parámetros: $P_{\text{base}} \leq 3 \times 10^{-6}$ Torr, $P = 8$ W, $\tau = 30$ min y $P_{\text{Ar}} = 45$ mTorr. De un grupo de 7 muestras, se obtuvo un muy buen resultado para una muestra de $t \sim 400$ nm fabricada en las siguientes condiciones: $T_s = 530^\circ\text{C}$, $h = 1,75$, $P_{\text{base}} \leq 3 \times 10^{-6}$, $P = 8$ W, $\tau = 30$ min, $P_{\text{Ar}} = 45$ mTorr. En la *Fig. 3.4* se agrupan algunos resultados de caracterización básica de dicha muestra, denominada *FeSe028*, que discutiremos a continuación.

La *Fig. 3.4* (a) presenta la resistividad $\rho(T)$ en el rango de $[2, 300]$ K, mientras que la *Fig. 3.4* (b) muestra en detalle el rango de bajas temperaturas en el cual se puede observar una caída continua hasta alcanzar valores de $\rho \cong 0$ m Ω .cm (en el límite de la resolución experimental, $R_{\text{min}} \sim 0,01 \Omega$). Si bien la fenomenología descripta es compatible con el fenómeno de superconductividad, no es una prueba inequívoca. La identificación de la transición de fase superconductora ha sido validada gracias a mediciones independientes de magnetización en función de la temperatura, presentadas en la *Fig. 3.4* (c). En las mediciones de transporte, el *onset* de la transición da cuenta del inicio de la formación de regiones superconductoras, mientras que cuando se forma al menos un hilo superconductor entre los contactos realizados en la muestra se cumple

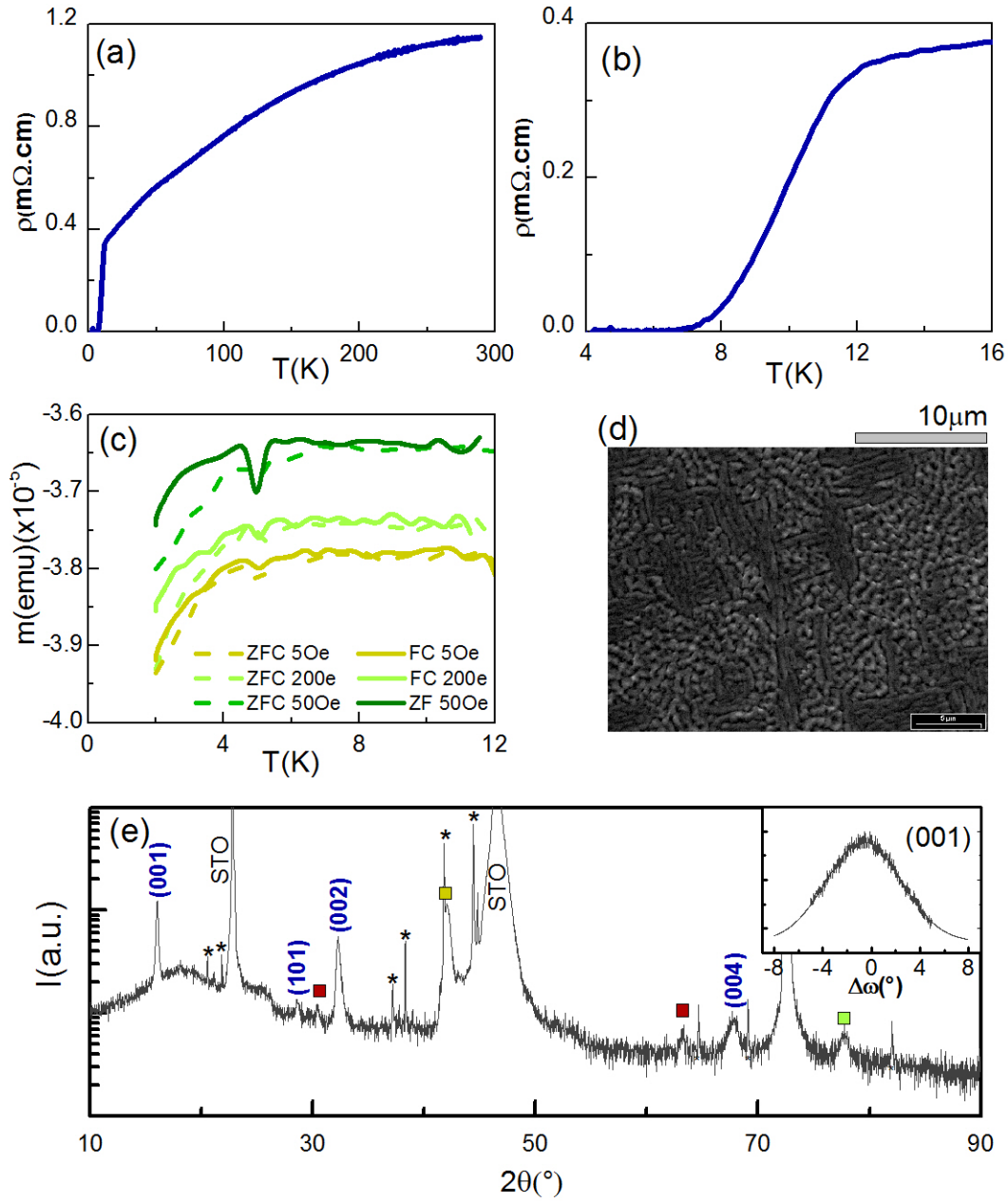


Figura 3.4: Caracterización de la muestra $FeSe_{0.28}$ ($t = 400$ nm, $T_s = 530$ °C y STO) perteneciente a la *Serie 3-I*, con propiedades superconductoras óptimas. (a) Resistividad en el plano en función de la temperatura. (b) Detalle de la resistividad en el rango de bajas temperaturas. (c) Magnetización ZFC y FC en función de la temperatura con $H = 5, 20$ y 50 Oe. (d) Imagen SEM de vista superior. (e) Patrón $\theta - 2\theta$ de difracción de rayos X con $\chi = \varphi = 0$. Los picos (001), asociados a la fase β -FeSe, se observan claramente. El indicador rojo corresponde a picos (001) de la fase hex -Fe $_7$ Se $_8$. El amarillo puede ser indexado tanto como (102) hex -Fe $_7$ Se $_8$ o (200) FeO, mientras que el verde puede ser identificado como (203) hex -Fe $_7$ Se $_8$. Los asteriscos indican picos asociados al sustrato. El recuadro derecho muestra la curva de hamacado asociada a la reflexión (001) β -FeSe.

que $\rho \cong 0$ mΩ.cm. En este caso, encontramos que el inicio de la transición corresponde a $T_{c,on} \simeq 12$ K y el ancho de la misma es $\Delta T_c \simeq 4$ K. Este es el máximo valor de $T_{c,on}$ que obtuvimos para las diferentes muestras que fabricamos, el cual corresponde

a un aumento de $\sim 30\%$ respecto al valor de muestras *bulk* de gran pureza (~ 9 K). Además, este valor de $T_{c,on}$ es ligeramente mayor a los previamente reportados en *films* obtenidos por *sputtering* (~ 10 K) [52, 53, 55]. Por otro lado, el valor relativamente alto de $\frac{\Delta T_c}{T_c} \simeq 30\%$ es un indicio de inhomogeneidades.

La Fig. 3.4 (d) presenta el patrón de difracción θ - 2θ de dicha muestra, medido en la condición $\varphi = \chi = 0^\circ$. El pico más intenso puede ser indexado como perteneciente a la familia de planos (00l) de la fase β -FeSe. En el recuadro derecho de la figura se presenta la curva de hamacado correspondiente a este pico. El ancho a altura mitad (FWHM) de aproximadamente 6° indica un crecimiento texturado. Además, se observan picos de baja intensidad correspondientes a (101) β -FeSe y (001) *hex*-Fe₇Se₈. Estos resultados indican que existe un crecimiento preferencial de la fase tetragonal con el eje *c* normal a la superficie del sustrato, el cual coexiste con pequeñas cantidades de dominios alineados de (101) β -FeSe y (001) *hex*-Fe₇Se₈. Por otro lado, la topografía de la muestra (Fig. 3.4 (d)) presenta un patrón de granos con una longitud característica de $1\mu\text{m}$, los que tienden a formar un arreglo compacto de elementos tetragonales. La naturaleza microestructural descrita puede relacionarse con el aumento de $T_{c,on}$ y el ensanchamiento de la transición. Previamente, hemos reportado que incrementos similares en cristales *bulk* pueden correlacionarse con la coexistencia de fases (β -FeSe y *hex*-Fe₇Se₈) en una escala microscópica [91]. Otra posibilidad es el efecto de tensión entre granos. En el siguiente Capítulo discutiremos este punto en detalle.

Por lo tanto, hemos logrado fabricar satisfactoriamente una película delgada superconductora de β -FeSe con un valor alto de $T_{c,on}$ y una transición completa. Alcanzamos este resultado luego de fabricar aproximadamente 30 muestras bajo condiciones de crecimiento diferentes. Posteriormente a la identificación de un conjunto de parámetros de fabricación apropiado, se depositaron muestras nuevas bajo condiciones de crecimiento equivalentes a *FeSe028*. En el 70 % de los casos (5 muestras) la reproducibilidad de los resultados obtenidos fue buena. En el Capítulo 4 presentaremos mediciones de transporte detalladas y su correlación con las propiedades estructurales y morfológicas.

3.4.2. Serie 3-II

En la *Serie 3-I*, encontramos propiedades superconductoras óptimas en el límite superior del rango de T_s explorado. Naturalmente, surge el interrogante de si es posible inducir cambios aún más drásticos empleando valores mayores de T_s . Esta inquietud impulsó la fabricación de un conjunto de muestras con parámetros de crecimiento equivalentes a *FeSe028* pero con temperaturas de sustratos mayores: $T_s = 580, 630$ y 680°C . En todos los casos, observamos efectos macroscópicos asociados a la condensación de pares de Cooper. Dichas transiciones fueron corroboradas de forma independiente con mediciones de transporte y de magnetización, a excepción del caso de $T_s = 680^\circ\text{C}$.

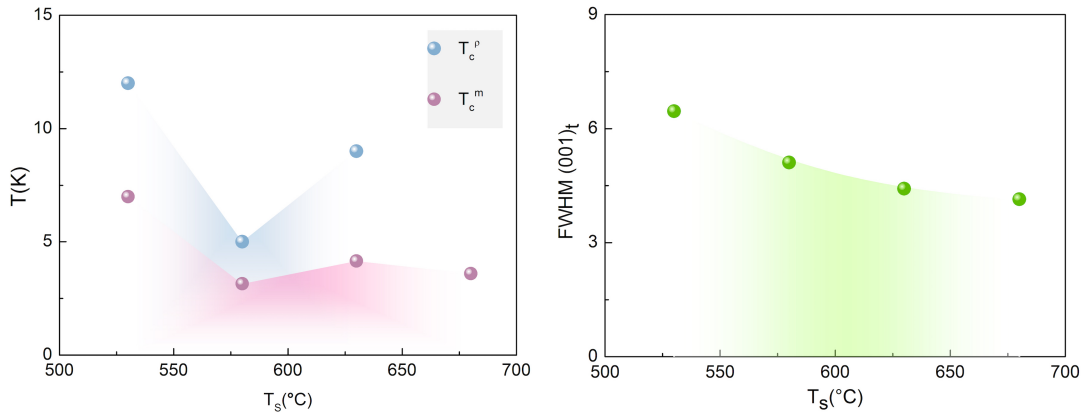


Figura 3.5: (Izquierda) $T_{c,on}$ en función de T_s de muestras de la *Serie 3-II*. Los valores obtenidos a partir de las curvas de $\rho = \rho(T)$ se indican como $T_{c,on}^{\rho}$, mientras que los valores $T_{c,on}^m$ son el resultado del análisis de mediciones de magnetización. (Derecha) Ancho a altura mitad (FWHM) de barridos ω en función de T_s . Las curvas de hamacado corresponden a los picos (001) de β -FeSe.

La Fig. 3.5(a) presenta los valores de *onset* de transición en función de T_s obtenidos a partir de curvas de $\rho = \rho(T)$, $T_{c,on}^{\rho}$, y de magnetización, $T_{c,on}^m$. Se puede ver que los valores de $T_{c,on}^m$ son siempre menores a $T_{c,on}^{\rho}$, lo cual es razonable si se considera que existen inhomogeneidades². Por otro lado, los valores máximos absolutos corresponden al caso de $T_s = 530$ °C. Una característica notable de este conjunto de muestras son sus propiedades estructurales. La Fig. 3.6 contiene los patrones de difracción. El ancho de los picos de los barridos ω (Fig. 3.5(b)) presenta una disminución monótona al aumentar la temperatura del sustrato. Es decir, que un mayor orden estructural parece ir en detrimento de las propiedades superconductoras.

Para entender cualitativamente dicho efecto en detalle, consideremos nuevamente la morfología. La Fig. 3.7 compara imágenes SEM de vista frontal de las diferentes muestras. Como en el caso de la muestra obtenida a $T_s = 530$ °C, Fig. 3.4 (d), observamos en todos los casos patrones de granos con una tendencia a formar un arreglo de elementos tetragonales. Sin embargo, existen diferencias significativas entre las tres topografías. Para $T_s = 580$ °C observamos un arreglo semejante al de *FeSe028*; i.e. granos tetragonales compactos relativamente desordenados. Por otro lado, en el extremo de mayor temperatura $T_s = 680$ °C, los bordes rectangulares se encuentran mejor definidos y se percibe una segregación parcial entre granos. La relativa independencia entre granos puede explicar el deterioro de las propiedades de transporte macroscópicas y una dis-

² El inicio de la caída en la resistividad al disminuir la temperatura en una transición superconductora está asociado a la formación de, por lo menos, una pequeña región superconductor dentro de la muestra. Por otro lado, la determinación magnética del *onset* implica la medición de la respuesta diamagnética al enfriar la muestra. Dicho cambio en la magnetización está asociado a la formación de una densidad detectable de supercorriente. En el caso de muestras homogéneas ambas temperaturas deberían coincidir, mientras que en los casos inhomogéneos la temperatura a la cual inicia la formación de regiones superconductoras puede ser mayor a la de la formación de una densidad de supercorriente detectable.

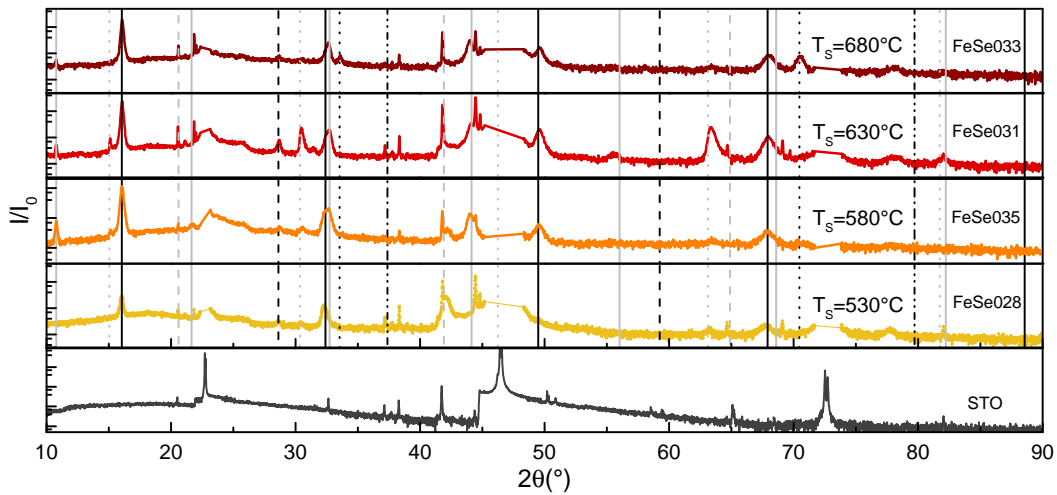


Figura 3.6: Difractogramas θ - 2θ de muestras de la *Serie 3-II*. Se incluye, para su comparación, el resultado obtenido con un sustrato prístino de STO. Las líneas verticales negras indican los valores de 2θ correspondientes a la condición de difracción asociada a las familias de planos (00 l) (líneas continuas), ($l0l$) (líneas a trazos), ($ll0$) (líneas a puntos), y (lll) (líneas a trazos y puntos) del β -FeSe. Dependiendo de la muestra, existen picos adicionales que pueden ser atribuidos a la presencia de fases espurias como FeO (planos (100), líneas gris a trazos), *hex*-FeSe (planos (001), líneas gris a puntos) y magnetita (planos (001), líneas gris continua).

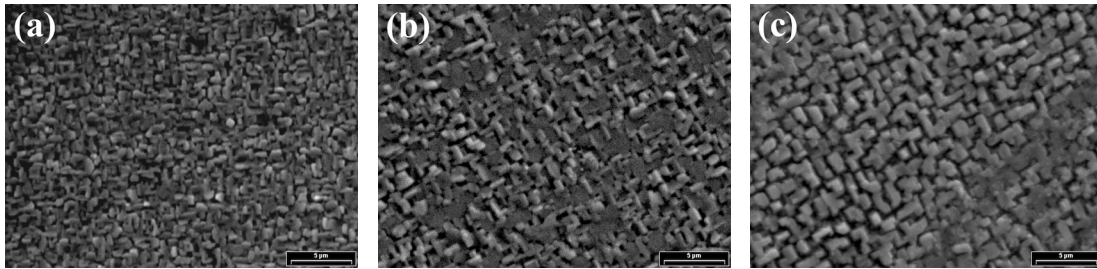


Figura 3.7: Imágenes SEM de vista superior de muestras de la serie #3-ii, correspondientes a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) $T_s = 580^\circ\text{C}$ (b) $T_s = 630^\circ\text{C}$ (c) $T_s = 680^\circ\text{C}$.

persión menor en las curvas de hamacado. Por lo tanto, podemos ver que incluso en el caso del sustrato empleado con menor *lattice mismatch*, la microestructura controlada por T_s cumple también un rol predominante.

3.4.3. Serie 3-III

En un gran porcentaje de los procesos de crecimiento ejecutados se incluyó de forma simultánea, junto con el STO y/o el Si, un nuevo tipo de sustrato: monocristales de MgO (100). Este tipo de sustrato, que ha sido empleado en la fabricación de superconductores basados en Fe [48], tiene la ventaja de ser más económico y presentar un *lattice mismatch* intermedio entre el STO y el Si. Si bien se encontró superconductividad en un rango amplio de condiciones de crecimiento, las propiedades de las muestras difieren respecto a las encontradas en el caso de que el sustrato sea STO. Por ejemplo, las transiciones no son completas y el máximo de $T_{c,on}$ corresponde a valores diferentes

de T_s . El hecho de que las propiedades superconductoras difieran dependiendo del tipo de sustratos empleado en crecimientos que por lo demás son equivalentes, realza la susceptibilidad del sistema a distorsionarse en respuesta a las condiciones de crecimiento. A modo ilustrativo, ya que los detalles se discutirán en el siguiente capítulo, presentamos algunos de los resultados obtenidos. En la *Fig. 3.8* presentamos la dependencia en temperatura de la resistividad con diferentes T_s usando MgO como sustrato. En particular, destacan las diferentes curvaturas en el estado normal.

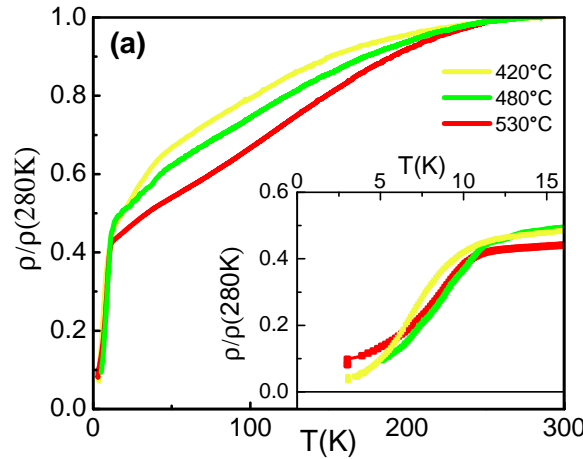


Figura 3.8: Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(280\text{ K})$) en función de la temperatura de algunas muestras de la *Serie 3-III*. El conjunto de muestras ha sido fabricado empleando MgO como sustrato con las siguientes temperaturas de crecimiento de $T_s = 420, 480$ y 530°C . El recuadro derecho es una ampliación en la zona de bajas temperaturas.

3.4.4. Serie 3-IV

Se realizaron las primeras pruebas con la intención de estudiar el efecto del espesor de las películas delgadas. Existen numerosas razones de peso para justificar el interés en explorar el límite $t \rightarrow 0$. Desde el punto de vista de la superconductividad, resulta atractivo explorar los regímenes en los que $\xi < t < \lambda$, o eventualmente $t < \xi$. Por otro lado, desde el punto de vista de la ingeniería de heteroestructuras, explorar el límite de $t \rightarrow 0$ es necesario para eventualmente poder construir bicapas o superredes. Además, en el caso particular de películas delgadas de $\beta\text{-FeSe}$, existen tanto reportes de incrementos asombrosos de la T_c como de transiciones SIT.

En la *Fig. 3.9* se presenta la resistividad normalizada por su valor a 250 K de películas delgadas de diferentes espesores, desde 60 a 400 nm, crecidas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO. Al disminuir el espesor, se observa un *crossover* desde un comportamiento semi-metálico seguido de una transición superconductora a un comportamiento tipo aislante. Volveremos a mencionar este tipo de tendencia en la siguiente sección y discutiremos el origen en el próximo Capítulo.

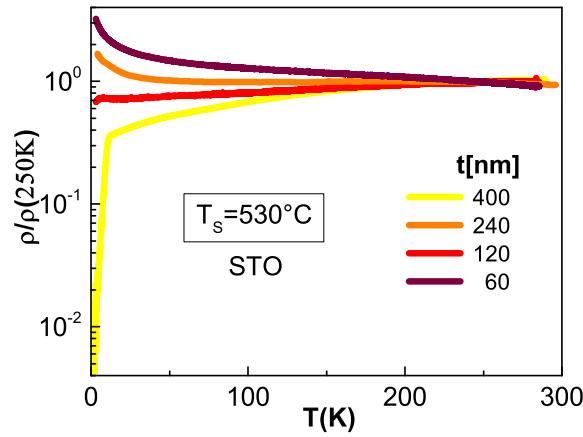


Figura 3.9: Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(250K)$) en función de la temperatura con el espesor como parámetro. El conjunto de muestras ha sido fabricado con una temperatura de crecimiento de $T_s = 530^\circ\text{C}$ empleando STO como sustrato.

3.5. Serie 4: Exploración integral

En los resultados presentados en las secciones previas, tres parámetros de control particulares destacan por su notable influencia sobre las propiedades de las muestras: la temperatura de sustrato T_s , el espesor de las películas delgadas t y el tipo de sustrato empleado. Si bien, hasta el momento hemos presentado efectos asociados a cada una de estas variables, si consideramos todas las posibles combinaciones de dichos parámetros existen condiciones de crecimiento hasta ahora inexploradas. Por lo tanto, se fabricaron las muestras necesarias para completar el espacio muestral de películas delgadas en un rango amplio de T_s , con diferentes espesores t y experimentando con los tres tipos de sustrato comerciales empleados (STO, MgO y Si).

La Fig. 3.10 presenta mediciones de $\rho(T)/\rho(250K)$ de las muestras crecidas sobre STO, MgO y Si en un amplio rango de temperatura: $200 \leq T_s \leq 680^\circ\text{C}$. Por claridad, los resultados han sido separados en dos grupos: *films* finos, $50 \leq t \leq 60$ nm, y *films* gruesos, $300 \leq t \leq 400$ nm. Un gran porcentaje de las muestras finas, independientemente del sustrato o la T_s , presentan un comportamiento tipo aislante. Por el contrario, en el caso de *films* gruesos crecidos sobre STO o MgO, se observa un comportamiento tipo metálico seguido de una transición superconductora para todos los valores de T_s en el rango de altas temperaturas ($T_s \geq 300^\circ\text{C}$). Es decir que, para las mismas temperaturas a las que se observa superconductividad en el límite de *films* gruesos, este comportamiento desaparece y evoluciona a uno tipo semiconductor al disminuir el espesor. Esto resalta la importancia del espesor, independientemente de T_s , sobre las propiedades de transporte macroscópicas. Estos resultados sugieren que el *crossover* al disminuir el espesor presentado en la Sección 3.4.4 es en realidad una característica general de las películas delgadas de β -FeSe fabricadas por *sputtering*. En el siguiente Capítulo asociaremos dicho *crossover* con la dinámica de nucleación y crecimiento.

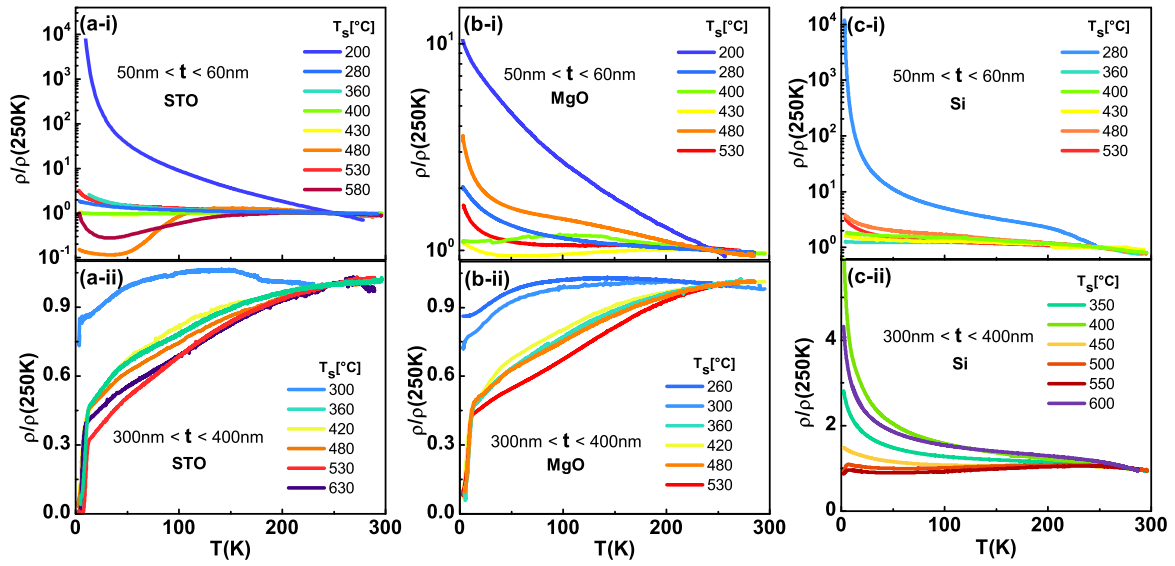


Figura 3.10: Resistencia normalizada, $\rho(T)/\rho(250K)$, en función de la temperatura de películas delgadas pertenecientes a la *Serie 4*. Las películas delgadas fueron fabricadas con diferentes T_s sobre STO (a), MgO (b) y Si (c). Por claridad, los resultados han sido separados de acuerdo al rango de espesor: (i) finos ($50 \leq t \leq 60$ nm) y (ii) gruesos ($300 \leq t \leq 400$ nm).

Un resultado particularmente importante es que para un grupo muy bien definido de condiciones de crecimiento desaparece la naturaleza texturada para dar origen a muestras monocristalinas de muy buena calidad. Esto ocurre para *films* delgados $t \leq 60$ nm, fabricados a una temperatura de crecimiento intermedia $T_s = 360^\circ\text{C}$ sobre STO. La *Fig. 3.11* presenta una caracterización estructural completa de una muestra obtenida en dichas condiciones. En el barrido $\theta - 2\theta$, *Fig. 3.11(a)*, solo se observan picos intensos indexados como (00l) de la fase β -FeSe, lo que indica una estructura cristalina tetragonal con $a = 0,3788$ nm y $c = 0,5463$ nm. No se observan picos asociados a fases espurias.

Notablemente, al considerar en detalle la difracción (001) (*Fig. 3.11(b)*) se observan picos satélites simétricos debido a un efecto de tamaño finito, lo cual es indicativo de un excelente orden estructural y de un espesor muy uniforme. Por otro lado, la baja rugosidad de la superficie se infiere a partir de la presencia de oscilaciones de Kiessig en mediciones de XRR (*Fig. 3.11(c)*). Una curva de hamacado extremadamente angosta (*Fig. 3.11(d)*) y una alineación epitaxial respecto al sustrato observada en el barrido φ (*Fig. 3.11(b)*), revelan el buen orden fuera y dentro del plano. Sorprendentemente, como se ve en la *Fig. 3.10 (a-i)*, esta muestra no es superconductora. Incluso, tampoco se observa el comportamiento semimetálico asociado a β -FeSe por debajo de temperatura ambiente. En este contexto, resurgen las preguntas que se esbozaron en la Sección 3.3.1 en relación a la estabilidad composicional de la fase tetragonal y a los mecanismos de transporte intrínsecos. En este caso, los resultados presentados descartan un origen microestructural. En el siguiente Capítulo consideramos como hipótesis que la deformación de la celda unidad debido a la tensión ejercida por el sustrato y/o que

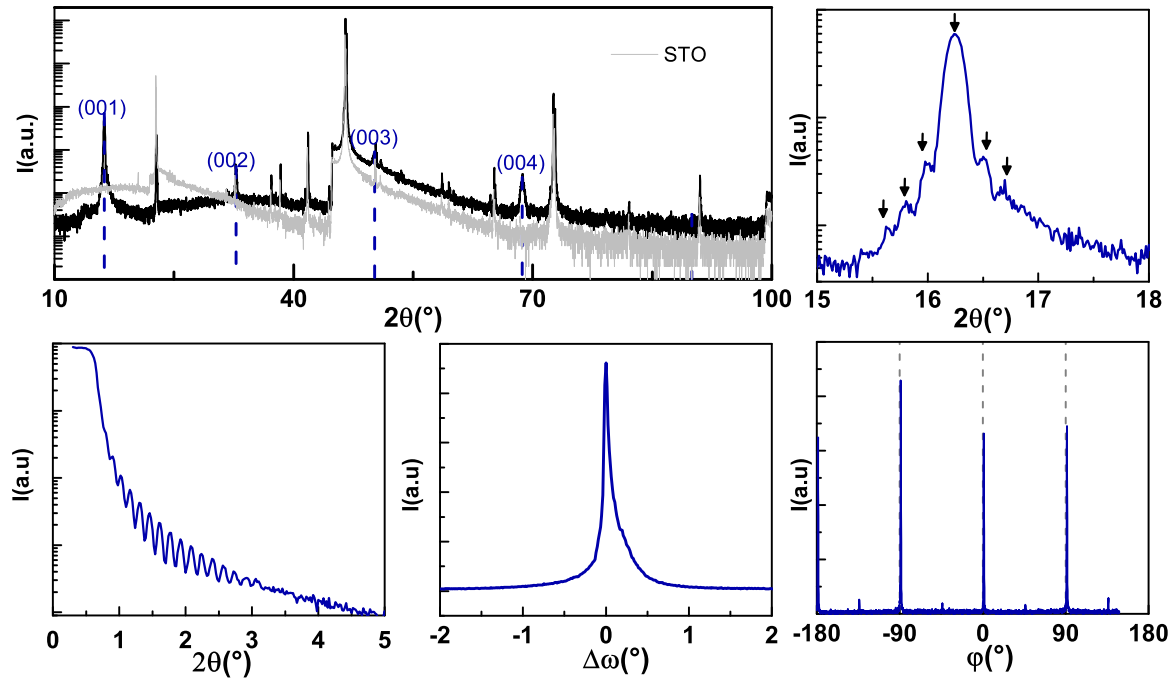


Figura 3.11: Caracterización estructural de una película delgada epitaxial de β -FeSe no superconductora ($T_s = 360^\circ\text{C}$, sustrato STO, $t = 60\text{ nm}$). (a) Barrido $\theta - 2\theta$. (b) Detalle del pico (001) en el que se observa el efecto de tamaño finito. (c) XRR. (d) Barrido ω en el pico (001). (e) Barrido φ .

cambios estequiométricos consistentes con el orden cristalino observado pueden inducir modificaciones en la estructura de bandas.

3.6. Conclusiones

En este Capítulo describimos el proceso de fabricación y optimización de películas delgadas de β -FeSe crecidas por *sputtering*. Realizamos una exploración amplia e integral del espacio de parámetros de control asociados al proceso de crecimiento. Se avanzó de forma iterativa, identificando la relevancia de cada parámetro en series sucesivas, consiguiendo de este modo optimizar las propiedades de las muestras. Logramos obtener muestras superconductoras texturadas con valores de $T_{c,on}$ significativamente mayores respecto a los valores reportados en muestras *bulk* de muy buena calidad. Aprendimos que, si bien observar una estructura cristalina determinada y valores de composición óptimos son condiciones necesarias, en última instancia la mesoestructuración de las muestras jugará un rol predominante sobre propiedades macroscópicas, como las de transporte y magnetización, de las muestras texturadas. Por otro lado, encontramos que de por sí una estructura cristalina tetragonal no es condición suficiente para obtener superconductividad como ocurre con los *films* monocristalinos epitaxiales presentados en la Sección 3.5. La versatilidad de los sistemas microestructurados de β -FeSe nos permitirá estudiar en diferentes regímenes fenómenos físicos interesantes.

Por ejemplo, en el límite de *films* gruesos texturados probaremos la influencia del desorden sobre las propiedades superconductoras, mientras que en el límite de películas delgadas epitaxiales discutiremos el origen de la distorsión de la estructura de bandas. Un detallado estudio de las propiedades en la escala mesoscópica nos llevará a dilucidar el origen de la transición SIT.

Capítulo 4

Influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de β -FeSe

En este Capítulo analizaremos detalladamente la influencia de la microestructura sobre las propiedades electrónicas de películas delgadas de β -FeSe. El estudio sistemático previo evidenció la compleja influencia de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades de las películas delgadas. Por lo tanto, eligiendo de forma adecuada los parámetros de crecimiento como T_s o espesor, es posible explorar diferentes regímenes y fenómenos físicos. En relación a la transición superconductor-aislante inducida al reducir el espesor, realizaremos un estudio exhaustivo de la evolución de las propiedades estructurales y de la morfología con el objetivo de dilucidar el origen de la misma. Por otro lado, discutiremos la causa del comportamiento semiconductor en los *films* epitaxiales. Finalmente, en el límite de *films* gruesos texturados con propiedades superconductoras óptimas, las muestras nos permitirán determinar cuál es el grado de influencia del desorden sobre las propiedades de transporte, tanto en el estado normal como en el superconductor.

4.1. Transición superconductor-aislante

En la Sección 3.4.4, presentamos un *crossover* en la dependencia en temperatura de la resistividad de películas delgadas crecidas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO. En este caso particular, al disminuir el espesor el comportamiento semimetálico seguido de una transición superconductor desaparece emergiendo uno tipo aislante. En la *Fig.* 4.1 presentamos nuevamente dicha fenomenología junto con resultados semejantes obte-

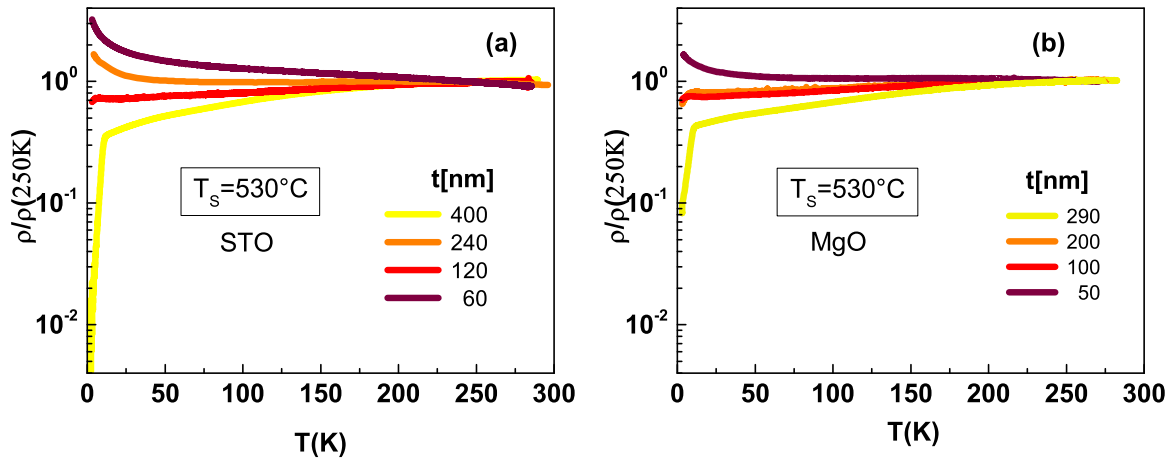


Figura 4.1: Resistividad normalizada ($\rho(T)/\rho(250\text{K})$) en función de la temperatura con el espesor nominal como parámetro. Muestras fabricadas con una temperatura de sustrato de 530°C empleando STO (a) y MgO (b) como sustrato.

nidos empleando MgO como sustrato. En la Sección 3.5 vimos también que para los mismos valores de T_s para los que se observa superconductividad en el límite de *films* gruesos, aparece una dependencia tipo aislante al disminuir el espesor. Esto sugiere que, de forma más general, el mecanismo de conducción macroscópico está determinado por el espesor, mientras que los detalles asociados a cada uno de los mecanismos de conducción dependerán de otros parámetros como T_s . Una hipótesis plausible es que el *crossover* al disminuir el espesor es en realidad una característica general de las películas delgadas de β -FeSe fabricadas por *sputtering*. Por un lado, el método de crecimiento empleado determina el régimen del *diagrama de zona de estructura* (Fig. 1.1) accesible. Por otro lado, características propias del sistema material pueden inducir procesos de nucleación y crecimiento complejos.

En este punto resulta conveniente describir brevemente las características básicas de las películas delgadas de FeSe fabricadas por *sputtering*, a partir de las cuales se ha estudiado la transición superconductor-aislante en la literatura [52]. Los autores describen las muestras como granulares desordenadas, casi estequiométricas, epitaxiales pero con una fuerte textura independiente del espesor. En un artículo posterior [53], dedicado a la caracterización de las muestras superconductoras, agregan que a pesar de la marcada textura existen granos desalineados. Un rasgo notable es que reportan que no se observan rastros de impurezas como oxígeno, óxidos, Fe o Fe_7Se_8 . La propuesta de los autores es que la transición es inducida por el desorden asociado a espesores chicos [52, 61, 62]. En este contexto, verificar que, efectivamente, aumenta el desorden, determinar la naturaleza del mismo, y eventualmente cuantificar el grado, resultaría muy relevante.

En general, el espesor de una película delgada es un parámetro geométrico que determina el tamaño de la muestra y da cuenta de la cantidad efectiva de material

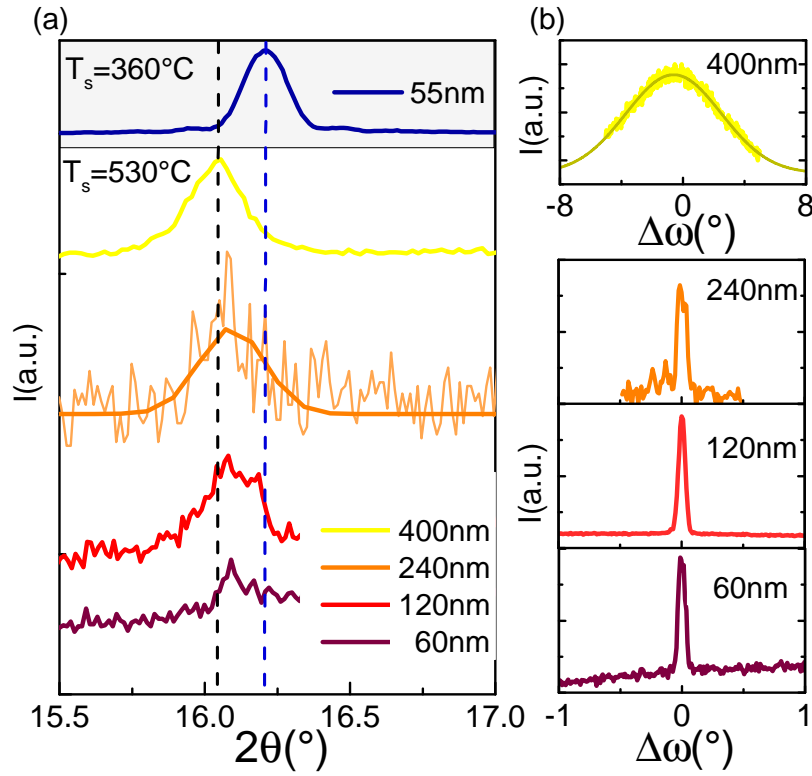


Figura 4.2: Estudio de la evolución estructural fuera del plano de la transición superconductor-aislante. (a) Barridos $\theta-2\theta$, en el rango de $[15,5 : 17,0]^\circ\text{C}$, con el espesor nominal como parámetro. Las muestras fabricadas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO pertenecen a la denominada *Serie 3-IV*. También se incluye el caso de la muestra epitaxial fabricada a $T_s = 360^\circ\text{C}$ sobre STO. Las líneas de puntos indican la posición de los picos correspondientes a la estructura relajada (negro) y distorsionada (azul). (b) Barridos ω , asociados al pico (001), de las muestras de la *Serie 3-IV*.

condensado. La determinación del valor nominal se obtiene, de ser posible, contrastando diferentes técnicas como perfilometría, XRD y TEM. Para espesores mayores al del régimen ultradelgado (unas pocas celdas unidad), usualmente no hay cambios rotundos en las propiedades estructurales y morfológicas del material. Sin embargo, en el caso de muestras granulares podría existir, con el aumento del tiempo de crecimiento, una evolución no trivial de la red cristalina y de la mesoestructura. En este caso el espesor no es simplemente un parámetro que distingue *films* de diferentes tamaños por lo demás equivalentes. Esta evolución no trivial, podría estar correlacionada con la evolución de las propiedades de transporte. Por lo tanto, es de vital importancia conocer detalladamente las características estructurales y de la mesoestructura de las muestras en función del espesor.

4.1.1. Evolución estructural

Desde el inicio del estudio de la superconductividad en calcogenuros de Fe, se emprendieron numerosos esfuerzos con el fin de determinar si existe alguna característica estructural que optimice la superconductividad. Por ejemplo, se ha postulado que di-

ferentes parámetros pueden cumplir un rol clave: el cociente entre los parámetros de red de la estructura tetragonal (c/a), el desplazamiento vertical de los átomos de Se respecto al plano ab , el ángulo α formado por los átomos Se-Fe-Se, etc [92]. Mas allá de las controversias, existe cierto consenso sobre el rasgo nemático de la fase ortorrómbica: pequeñas variaciones estructurales pueden inducir cambios electrónicos drásticos.

Estudiaremos la correlación entre el *crossover* superconductor-aislante y la evolución de las propiedades estructurales de las muestras fabricadas. A partir de mediciones de XRD se puede determinar el tipo de estructura, los valores de los parámetros de red y la orientación relativa de los granos. Es importante destacar que la intensidad de la señal asociada a un pico de difracción depende fuertemente del grado de coherencia estructural y de la cantidad de material en condición de difracción. Por ejemplo, la intensidad de un pico puede variar órdenes de magnitud dependiendo si el *film* es epitaxial o texturado.

La Fig. 4.2 (a) presenta los difractogramas $\theta - 2\theta$ de muestras de la *Serie 3-IV* en el rango asociado al pico (001) de la estructura tetragonal. También se incluye, para su comparación, el caso de la muestra delgada epitaxial ($t = 55$ nm) fabricada a 360°C . Estos resultados fueron obtenidos bajo la condición de $\chi = 0^\circ$, luego de alinear adecuadamente cada muestra. Como estudiaremos diferencias muy pequeñas en la posición de los picos, es necesario corregir previamente cualquier desviación. Por ejemplo, los valores de 2θ de la Fig. 4.2 (a) corresponden a datos corregidos por desplazamiento vertical¹.

El valor del parámetro de red c de monocristales sin mezcla de fases es $c = 0,552$ nm, lo que corresponde a un pico en $2\theta = 16,04^\circ$ (con $\lambda_{K\alpha_1}(\text{Cu}) = 1,54056\text{\AA}$), posición marcada en la Fig. 4.2 (a) con una línea a trazos negra. En todos los casos se observa un pico, que puede ser indexado como (001). La validez de dicha identificación se basa en que existen otros picos que pueden ser consistentemente asociados a la misma estructura. En el caso del *film* epitaxial fabricado a 360°C el pico se encuentra claramente desplazado hacia la derecha, lo que implica una disminución en el parámetro de red c . En otro extremo, el pico de la película superconductora de $t = 400$ nm tiene casi la misma posición que la correspondiente a las muestras *bulk*. El resto de las muestras tienen una pequeña pero apreciable tendencia a tener un menor valor de c . Esto implica que las muestras delgadas de la *Serie 3-IV* presentan una ligera deformación de compresión en el eje c que relaja en la muestra gruesa superconductora. Por otro lado,

¹ Se detectaron corrimientos ligeros en la posición de los picos asociados al sustrato. Como no se espera tener variaciones en los parámetros de red de los sustratos, los corrimientos fueron interpretados como consecuencia de sendos desplazamientos verticales, a pesar de haber empleado el difractómetro *PANalytical Empyrean* que permite optimizar Z . La corrección de estas pequeñas diferencias de altura se realiza calculando el ángulo θ a partir del valor medido (θ_m) empleando la expresión $\tan \theta = \tan \theta_m \left(1 + \frac{\delta}{R} \frac{1}{\sin \theta_m}\right)$, que surge de argumentos geométricos. R es el radio del difractómetro y δ se determina a partir del valor tabulado de θ de un pico del sustrato.

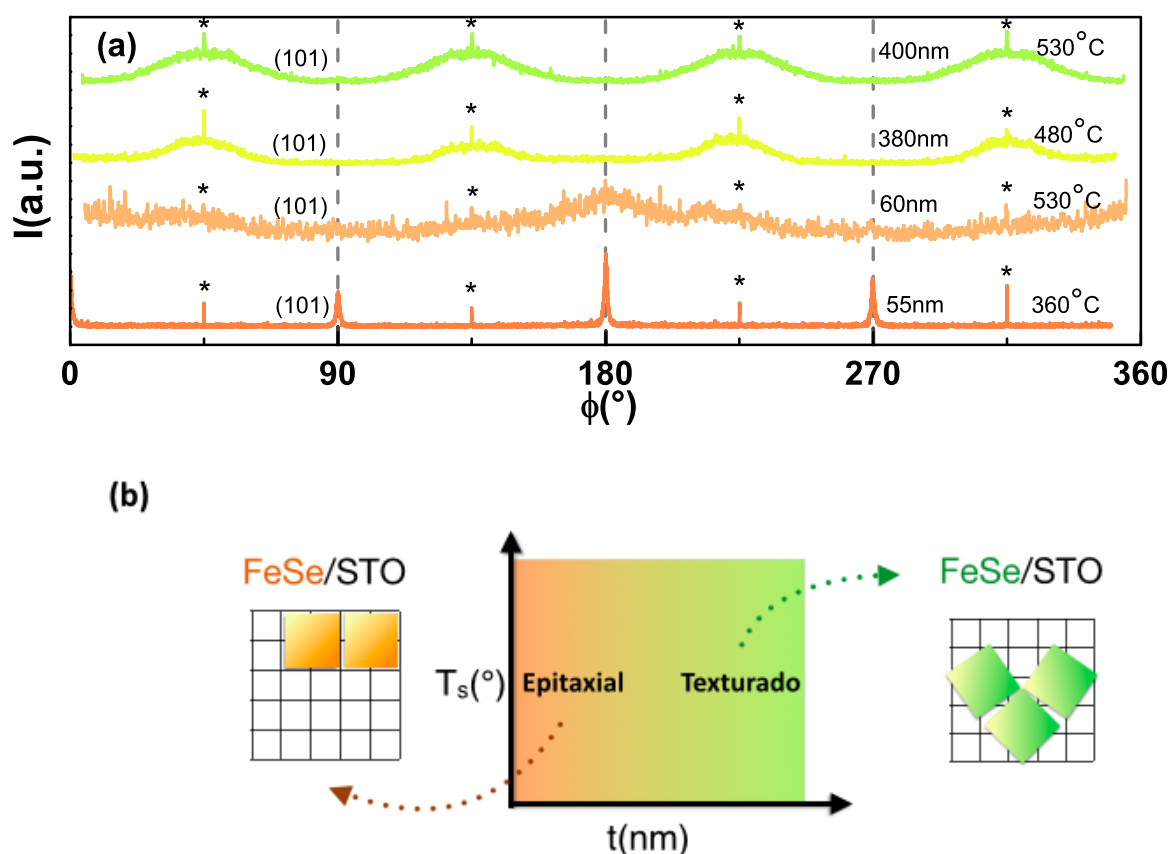


Figura 4.3: Textura en el plano de muestras fabricadas sobre STO. (a) Barridos φ asociados al pico (101) de la fase β -FeSe, correspondientes a cuatro muestras: dos delgadas fabricadas a $T_s = 360$ y 530°C , y dos muestras gruesas obtenidas con $T_s = 480$ y 530°C . Las líneas verticales a trazos indican la posición angular de los picos (101) propios del sustrato ($2\theta = 32,4^\circ$ y $\chi = 45^\circ$), es decir, que indican en el plano las direcciones [100] del STO. Los asteriscos identifican máximos espurios observados en sustratos prístinos de STO en la condición de medición empleada para detectar los picos (101) de β -FeSe. (b) Representación esquemática de la evolución de la textura. Para espesores chicos, predomina una naturaleza bidimensional en la que la red tetragonal tiende a acoplarse cubo a cubo con la red del STO. A partir de cierto espesor crítico, independientemente de T_s , el sistema relaja rotando la estructura 45° alrededor del eje c aumentando la dispersión dentro y fuera del plano.

el grado de dispersión en la alineación de una familia de planos particular puede determinarse a partir de barridos ω , partiendo de la condición de difracción correspondiente. En la Fig. 4.2 (b) se presentan barridos ω de las muestras de la *Serie 3-IV* asociados al pico (001). El ancho a altura mitad (FWHH) en los casos de $t \leq 240$ nm es mucho menor que en el caso de la muestra superconductora ($t = 400$ nm). Esto implica que, en correlación con el *crossover* superconductor-aislante, existe un cambio abrupto de la textura además de la relajación de la compresión en el eje c .

Para caracterizar exhaustivamente la textura es necesario tener información sobre la orientación preferencial de los granos en el plano del *film*. A partir de barridos φ , es posible estudiar la orientación relativa en el plano de la estructura del *film* respecto a la del sustrato. Para ello es necesario detectar la difracción asociada a un vector

(h, k, l) que no sea normal a la superficie. En el caso de que el eje c sea normal a la superficie del *film*, como ocurre en el caso de las muestras fabricadas sobre STO, la familia de planos (101) cumple con dicha condición. Para poder detectar el pico de difracción correspondiente, es necesario inclinar y alinear cuidadosamente la muestra. En particular, en el caso de β -FeSe esto corresponde a configurar el sistema en $2\theta \sim 28,6^\circ$ y $\chi \sim 55^\circ$. La Fig. 4.3 (a) presenta barridos φ , asociados al pico (101) de la fase β -FeSe, de cuatro *films* fabricados sobre STO: dos muestras delgadas y dos muestras gruesas. Las líneas verticales a trazos indican la posición angular de los picos (101) propios del sustrato de STO ($2\theta = 32,4^\circ$ y $\chi = 45^\circ$), mientras que los asteriscos identifican máximos espurios observados en sustratos prístinos de STO en la misma condición de medición empleada para detectar los picos (101) de β -FeSe. En el caso de las muestras delgadas ($t \sim 55$ y 60 nm), se observa un pico en $\varphi = 180^\circ$, como ocurre en el caso del sustrato. Esto implica que el eje [100] del β -FeSe es paralelo al eje [100] del STO. En el caso de $T_s = 360^\circ\text{C}$ los picos agudos indican una dispersión mínima, consecuencia de la naturaleza epitaxial. Por otro lado, para los *films* gruesos se observan picos desplazados $\pm 45^\circ$, con un ancho mayor que en el caso epitaxial. Esto implica una rotación de 45° en el plano respecto a la alineación cubo a cubo, es decir, que la dirección [110] del β -FeSe es paralela a la [100] del STO con una dispersión angular de $\sim 30^\circ$.

En la Fig. 4.3 (b) se representa de forma esquemática la interpretación de la fenomenología observada. Para espesores chicos, predomina una naturaleza epitaxial en la que la red tetragonal se deforma (c menor y a mayor) de modo que tiende a acoplarse cubo a cubo con la red del STO. A partir de cierto espesor crítico, esta configuración se desestabiliza, por lo que el sistema relaja rotando la estructura 45° alrededor del eje c y recupera los valores de parámetros de red *bulk*. Como consecuencia aumenta la dispersión dentro y fuera del plano, dando origen a la naturaleza texturada.

El arreglo cristalino de las muestras fabricadas sobre MgO presenta una naturaleza diferente. En este caso, normal a la superficie del sustrato se observan principalmente picos asociados a la dirección [101], probablemente debido al mayor desacople entre la estructura del *film* respecto a la del sustrato. Para estudiar la orientación relativa dentro del plano, se realizaron barridos φ asociados al pico (001). La Fig. 4.4 (a) presenta los resultados obtenidos en el caso de películas de $t \sim 185$ y 290 nm, fabricadas respectivamente a $T_s = 480$ y 530°C . En ambos casos se observan picos con una periodicidad de 30° . Las líneas a trazos indican las direcciones [110] del MgO. La existencia de picos de difracción para los valores de φ asociados a la dirección [110] del MgO, implica que en este caso también existe una rotación de 45° . En la Fig. 4.4 (b) se representa esquemáticamente la rotación relativa del plano (101) del FeSe respecto al (002) del MgO. Se indica además, en color rosa, un posible acople geométrico caracterizado por un cierto grado de conmensurabilidad entre las redes que podría

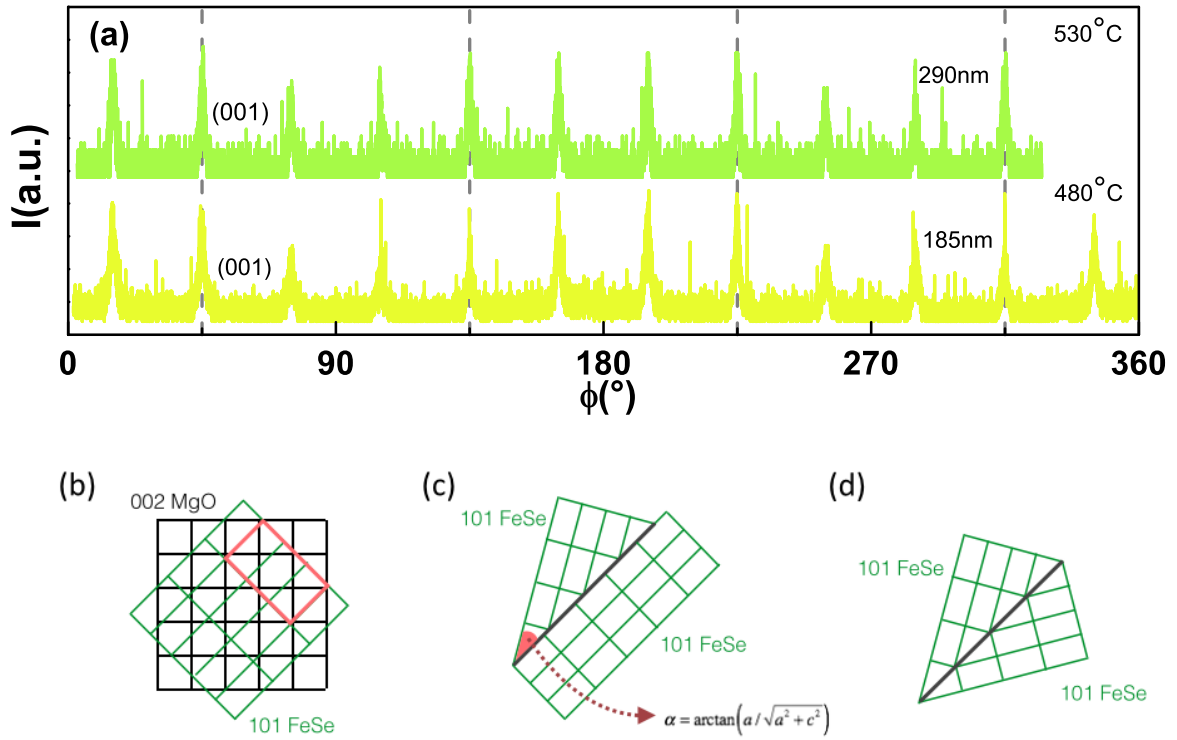


Figura 4.4: Textura en el plano de muestras fabricadas sobre MgO. (a) Barridos φ asociados al pico (001) de películas de $t \sim 185$ y 290 nm fabricadas, respectivamente, a $T_s = 480$ y 530 °C sobre MgO. Las líneas a trazos indican las direcciones [110] del MgO. (b) Representación esquemática de la rotación relativa del plano (101) del FeSe respecto al (002) del MgO. En color rosa se indica un posible acople geométrico, en el que la commensurabilidad entre las redes podría explicar la rotación. (c) Esquema de un posible borde de grano en la diagonal del rectángulo característico del plano (101) de FeSe. (d) Macla originada por la reflexión especular a lo largo de la diagonal, que corresponde a una rotación de $\sim 60^\circ$.

explicar la rotación. En relación a la periodicidad de 30° , es plausible que ésta indique la existencia de defectos como bordes de granos y/o maclas. Por un lado, el ángulo $\alpha = \arctan(a/\sqrt{a^2 + c^2})$ entre un lado y la diagonal del rectángulo característico del plano (101) coincide aproximadamente con una rotación de 30° . El esquema de la Fig. 4.4 (c) ilustra la geometría de un posible borde de grano en esa dirección. Por otro lado, el ángulo de rotación asociado a una macla de reflexión especular a lo largo de la diagonal corresponde a $\sim 60^\circ$ (Fig. 4.4 (d)). Por lo tanto, las rotaciones asociadas a estos dos tipos de defectos son compatibles con la periodicidad observada en los barridos φ .

4.1.2. Evolución de la mesoestructura

Naturalmente, surge el interrogante de si existe además alguna evolución morfológica junto a la transición superconductor-aislante. Como antecedentes, vimos que las propiedades de transporte en la *Serie 2-I* dependen del acople entre granos. Por otro lado, las características de las muestras de la *Serie 3-II* revelaron que la morfología puede

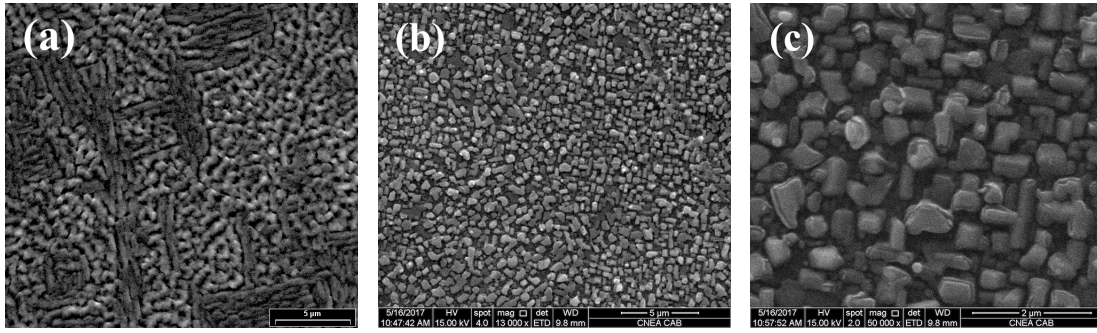


Figura 4.5: Imágenes SEM de vista superior de muestras de diferentes espesores fabricadas sobre STO a $T_s = 530^\circ\text{C}$: (a) $t \sim 400$ nm y (b) $t \sim 60$ nm. En la Fig. (c) se presenta nuevamente el caso de $t \sim 60$ nm con mayor magnificación.

cambiar significativamente con T_s . Por lo tanto, es fundamental caracterizar la mesoestructura en función del espesor. Con tal fin emplearemos técnicas complementarias como SEM, AFM y TEM.

Las imágenes SEM permiten obtener información sobre la estructura de granos. En la Fig. 4.5 se compara la morfología de las muestras de $t \sim 400$ nm (a) y $t \sim 60$ nm (b) fabricadas sobre STO a $T_s = 530^\circ\text{C}$. En ambos casos existe un patrón de granos con un tamaño de $\sim 1\ \mu\text{m}$. Los granos tetragonales de la muestra delgada poseen bordes y caras definidas, mientras que en el caso de mayor espesor los granos tienden a ser menos regulares y a poseer una mejor conectividad. En la Fig. 4.5 (c), una mayor magnificación permite apreciar detalles de los granos de la muestra de $t \sim 60$ nm, los cuales podrían ser nanocristales. De forma general, la exploración de un gran número de muestras reveló que el patrón de encastre de granos más o menos rectangulares es una característica común a la mayoría de las muestras de β -FeSe fabricadas por *sputtering*. Si bien hemos obtenido información cuantitativa en relación al tamaño, geometría y ubicación relativa de granos en el plano, no se tiene acceso a información sobre la profundidad. Una pregunta relevante es si debajo de los granos existe una capa continua o si son islas sobre un sustrato que en ciertas condiciones pueden coalescer. Una forma de dilucidar este interrogante sería, por ejemplo, usar una sonda localizada y realizar un análisis espectroscópico. Sin embargo, en este caso no es factible emplear un EDS ya que la separación entre granos es mucho menor al volumen de interacción.

Con mediciones de AFM, además de estudiar cualitativamente la topografía, se puede obtener información cuantitativa sobre la profundidad. En la Fig. 4.6 se presentan los resultados de las muestras fabricadas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO y MgO, que exhiben la transición superconductor-aislante. Las imágenes corresponden a representaciones tridimensionales de la altura $z(x, y)$ en una superficie de $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$. La escala de colores ha sido elegida con la intención de enfatizar los rasgos característicos. En el caso de la muestra más delgada sobre STO, la profundidad de los valles medidos entre granos es del orden del espesor nominal. Para espesores mayores, la profundidad rela-

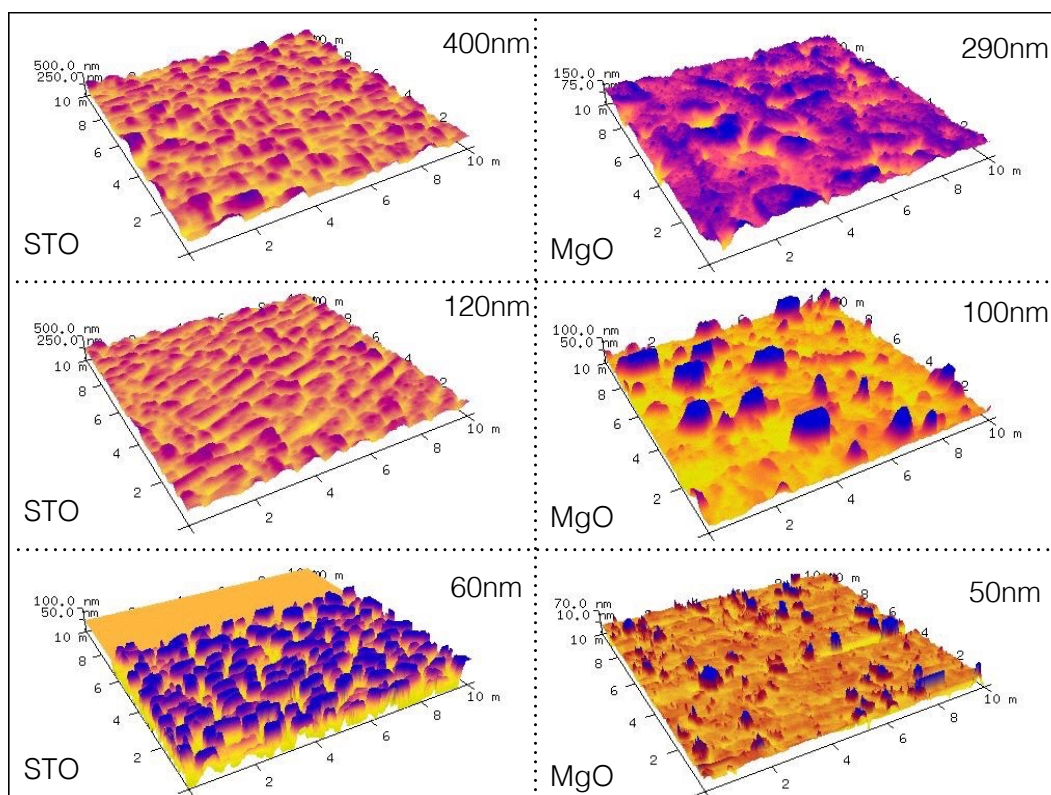


Figura 4.6: Representación tridimensional de la topografía a partir de mediciones AFM de las muestras fabricadas a $T_s = 530^\circ\text{C}$ sobre STO y MgO que exhiben la transición superconductor-aislante. El espacio muestral es de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La escala de colores ha sido elegida de modo de enfatizar los rasgos característicos de cada muestra.

tiva de los valles tiende a ser menor que el espesor nominal. Por lo tanto, es razonable asumir que se ha producido la coalescencia de los granos. En el caso del MgO como sustrato, existe una evolución semejante en un rango menor de espesores nominales. Una diferencia es que en el régimen de percolación el tamaño de los granos es mayor.

Las técnicas superficiales como SEM y AFM nos permitieron revelar y caracterizar la estructura microscópica de granos. Para determinar si existe otra estructura cuya escala sea intermedia entre la atómica y la de los granos de $\sim 1 \mu\text{m}$, es necesario caracterizar a escalas menores al tamaño de los granos. La técnica de TEM permite obtener imágenes de sección transversal. El contraste observado en el caso de baja magnificación permite dilucidar la estructura interna de los granos observados en micrografías superficiales. En particular, estudiaremos dos muestras gruesas superconductoras fabricadas sobre MgO ($T_s = 480^\circ\text{C}$) y STO ($T_s = 530^\circ\text{C}$), denominadas *FeSe039a* y *FeSe036a*. La muestra *FeSe039a* de $t \sim 180 \text{ nm}$ posee una $T_c \sim 11 \text{ K}$, mientras que para *FeSe039a* $t \sim 400 \text{ nm}$ y $T_c \sim 12 \text{ K}$. La Fig. 4.7 presenta las correspondientes imágenes *cross-section*. En el primer caso, Fig. 4.7(a), se observa una estructura tipo meseta de $\sim 2 \mu\text{m}$ de ancho dentro de la cual se perciben regiones con distintos contrastes. Identificamos dicha meseta como uno de los granos previamente estudiados, mientras que las regiones de diferentes contrastes revelan una subestructuración con

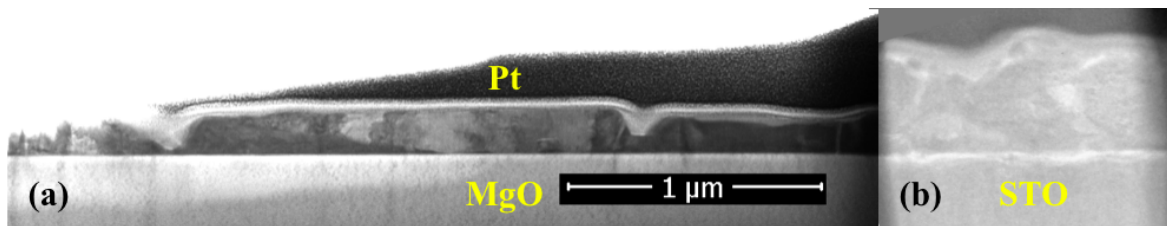


Figura 4.7: Imágenes TEM *cross-section* de baja magnificación de las películas superconductoras: (a) $FeSe_{0.39}$ y (b) $FeSe_{0.36}$. La escala de $1\ \mu m$ es común a ambas imágenes.

elementos de $\sim 100\text{ nm}$. Estos elementos pueden ser tanto inclusiones de fases espurias como diferentes orientaciones cristalinas de β -FeSe. Por otro lado, la *Fig. 4.7(b)* presenta una superficie irregular, además del contraste entre regiones de tamaño de $\sim 100\text{ nm}$.

Es posible aumentar aún más la magnificación, para estudiar cada uno de estos elementos. Dada la complejidad de la microestructura, el análisis de los resultados de alta resolución no es trivial. Sin embargo, es relativamente sencillo obtener información relevante en un nivel descriptivo. En la *Fig. 4.8* se presentan algunas imágenes de diferentes tipos de defectos observados en la muestra $FeSe_{0.39}$. Las geometrías posibles abarcan desde inclusiones esféricas (a) hasta columnares (b). Por otro lado, el análisis EDS en dos zonas de diferente contraste (c), identificadas como *I* y *II*, reveló una diferencia en la composición. La zona *I* es casi estequiométrica, mientras que la zona *II* posee sólo 43 % de Fe, valor cercano al de la fase β -Fe₄Se₅. Por último, en la imagen de alta resolución (d) se aprecia un efecto de interferencia tipo patrón de Moiré. Es posible que este tipo de efecto, vinculado a un contraste de fase, se deba a la superposición de dos estructuras con pequeñas diferencias en la orientación y/o en el espaciado.

En conclusión, los resultados sugieren que existe una compleja evolución tanto de la estructura cristalina como de la mesoestructura, concomitante con la transición superconductor-aislante. En general, dentro de un esquema de crecimiento tipo Volmer-Weber las islas iniciales tienden a ser epitaxiales con una estructura cristalina ligeramente deformada. Al aumentar el espesor, los parámetros de red relajan mientras que la celda tetragonal tiende a rotar 45° respecto al sustrato. Esta compleja evolución contrasta con la textura independiente del espesor reportada por Schneider et al. [52], por lo que el esquema de inducción de desorden pareciera ser inapropiado para nuestras muestras. Si bien la percolación de granos pareciera ser el factor determinante para el mecanismo de conducción, una propuesta integral para explicar la fenomenología observada debe ser capaz de explicar cuál es el origen del comportamiento aislante en las muestras epitaxiales y el aumento en la T_c superconductora en las muestras gruesas.

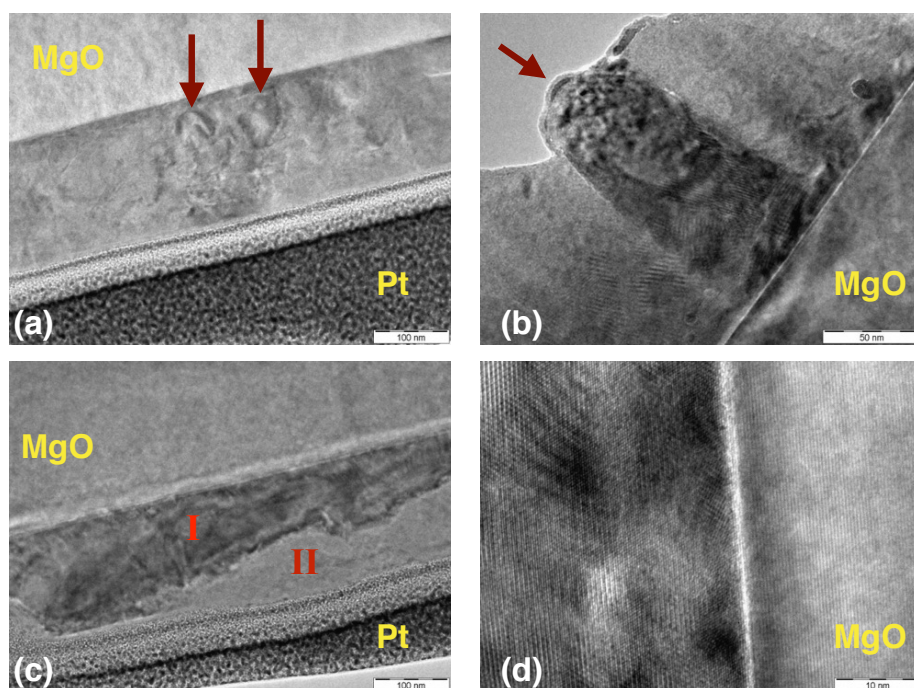


Figura 4.8: Imágenes TEM de mediana y alta resolución de defectos presentes en la muestra *FeSe039a*. (a) Inclusiones tipo esféricas indicadas con flechas. (b) Inclusión columnar. (c) Identificación por contraste de dos zonas (I y II) caracterizadas por diferencias en la composición química: $\sim 50\%$ y $\sim 43\%$, respectivamente. (d) Imagen de alta resolución en la que se aprecia un efecto de interferencia tipo patrón de Moiré.

4.2. Origen del comportamiento aislante en películas delgadas epitaxiales de β -FeSe

En la Introducción mencionamos las fuertes discrepancias que existen en la literatura respecto a las propiedades electrónicas de películas delgadas epitaxiales de β -FeSe en el límite de espesores pequeños. Los reportes de superconductividad (MBE, PLD, Sputtering), por un lado, y el comportamiento semiconductor/aislante (MBE, PLD, Sputtering), por el otro, coexisten sin una explicación cabal sobre qué fenómeno determina el mecanismo de transporte intrínseco. Dado que el control fino de la estequiometría y de la estructura cristalina es aún un objetivo desafiante, una pregunta persistente es si pequeños cambios estructurales o de composición pueden ser relevantes. En esta Sección discutiremos el posible origen del comportamiento aislante en las muestras monocristalinas epitaxiales. Con tal fin, nos enfocaremos en la película delgada epitaxial cuya caracterización estructural se presentó en la *Fig. 3.11*. Esta muestra de $t \sim 55$ nm, denominada *FeSe050b*, ha sido fabricada sobre STO a $T_s = 360^\circ\text{C}$. Además, emplearemos una serie de muestras fabricadas bajo condiciones equivalentes. Se tuvo especial cuidado en verificar la reproducibilidad de todas las propiedades.

Repasaremos brevemente las propiedades estructurales de estas muestras y presentaremos un análisis de la morfología. Los resultados obtenidos son compatibles con un

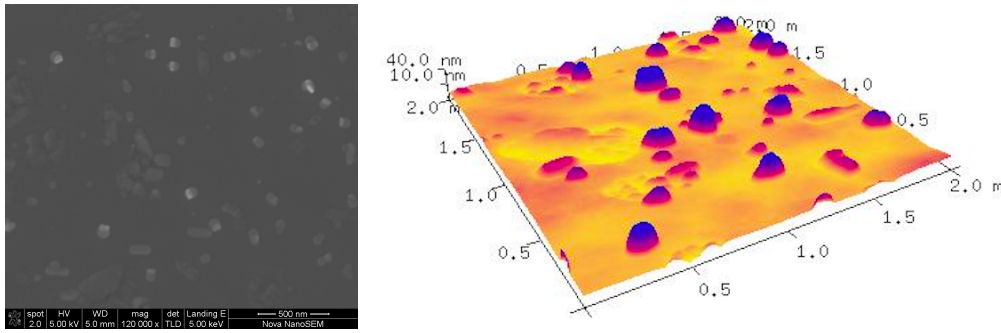


Figura 4.9: Morfología de muestras epitaxiales aislantes de β -FeSe. (a) Imagen SEM de vista superior de alta resolución. (b) Representación tridimensional de la topografía a partir de mediciones AFM en un espacio muestral de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

monocristal tetragonal epitaxial, sin presencia de fases espurias. El gran orden estructural del mismo y la baja rugosidad se inferen, por ejemplo, de características como el efecto de tamaño finito o de la presencia de oscilaciones de Kiessig. La celda unidad corresponde a un tetragono deformado respecto a la celda de muestras *bulk*; posee un eje c contraído, mientras que el valor de a es mayor ($a' = 3,788 \text{ \AA}$ y $c' = 5,463 \text{ \AA}$). Esto implica $\Delta a/a = (a' - a)/a = +0,64 \%$ y $\Delta c/c = (c' - c)/c = -1,03 \%$, siendo la referencia un monocristal *bulk* ($a = 3,771 \text{ \AA}$ and $c = 5,521 \text{ \AA}$). En relación a la morfología, la Fig. 4.9 presenta los resultados obtenidos tanto con mediciones de microscopía electrónica como de fuerza atómica. En este caso, se observa la presencia de islas de $\sim 100 \text{ nm}$ embebidas en un medio continuo y aislante. El análisis diferencial del medio, sin incluir las mencionadas islas, revela valores óptimos de rugosidad ($R_q, R_a < 1 \text{ nm}$). En este caso, la existencia de un medio continuo descarta la posibilidad de que el comportamiento aislante tenga un origen microestructural. Un aspecto notable es que se ha detectado en las muestras una rápida degradación de la superficie con el tiempo, debido al desprendimiento de secciones con geometría tetragonal, probablemente relacionada con la tensión de deformación. Esta degradación implica la pérdida de algunos de los rasgos característicos asociados al gran orden estructural, como el efecto de tamaño finito en mediciones XRD. La escala de tiempo en la que se produce la degradación es de unas pocas semanas.

Consideraremos dos hipótesis con el fin de explicar el comportamiento aislante en las muestras tetragonales. En primer lugar, discutiremos la posibilidad de que el cambio se deba a modificaciones estequiométricas consistentes con el orden cristalino observado. La segunda hipótesis supone que la deformación de la celda unidad, debido a la tensión ejercida por el sustrato, pueda inducir modificaciones en la estructura de bandas.

Hemos mencionado que, recientemente, se han reportado muestras semiconductoras de Fe_{1-x}Se con vacancias de Fe ordenadas. Para $x = 0,2$ (Fe_4Se_5), la fase sigue siendo tetragonal ($a = 3,76 \text{ \AA}$ y $c = 5,47 \text{ \AA}$) pero no superconductora y presenta orden

magnético de largo alcance. La primera hipótesis que proponemos, relacionada con cambios estequiométricos, contempla la posibilidad de una concentración significativa de vacancias de Fe en las muestras como *FeSe050b*. Por lo tanto, si la fase de las películas delgadas es Fe_4Se_5 , deben existir vacancias de Fe que pueden estar ordenadas o desordenadas. La presencia de este tipo de defecto deberá entonces manifestarse en ciertas propiedades de las muestras:

1. La alta concentración de vacancias, independientemente de si están ordenadas o no, implicaría un valor menor en el porcentaje atómico de Fe, 44,4 %, en vez de ~ 50 %.
2. Si las vacancias están ordenadas, entonces el orden magnético de largo alcance reportado en la Ref. [46] podría detectarse. Por otro lado, el orden atómico asociado a la superestructura de vacancias, se manifestaría en experimentos de caracterización estructural.

La *Fig. 4.10* presenta un estudio detallado de la composición química de la muestra *FeSe050b* a partir de mediciones de EDS. Se emplearon diferentes energías de excitación, desde 12,5 a 30,0 keV, en una superficie de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. En el panel superior de la *Fig. 4.10 (a)* se presenta el porcentaje atómico relativo de Fe y Se en función de la energía de excitación. Estos valores, obtenidos a partir del análisis estándar (corrección ZAF asumiendo muestra plana infinita), no son independientes de la energía de excitación. Para determinar la energía de excitación más apropiada, se debe buscar una condición en la que sea posible excitar y cuantificar las energías de las líneas características de interés, minimizando la incerteza en el resultado final. El panel inferior, presenta la intensidad relativa asociada al *film* en función de E . En este caso, con la menor energía $E = 12,5 \text{ keV}$, es posible excitar y cuantificar las líneas $\text{L}(\text{Se})$ y $K_\beta(\text{Fe})$. Adicionalmente, corresponde a la condición en la que la intensidad relativa asociada al *film* es máxima en el rango de energías empleado, lo que minimiza la incerteza.

Si bien el criterio de usar $E = 12,5 \text{ keV}$ pareciera ser razonable, el valor alto de ~ 67 % de Fe obtenido en este caso resulta, por lo menos, llamativo. Una forma alternativa de estimar el valor real de composición y determinar si es posible distinguir entre dos películas delgadas de Fe_{1-x}Se con $x = 0,2$ y $x = 0$ es simular los espectros con condiciones más realistas. Las Figuras 4.10 (b) y (c) comparan el espectro experimental con los resultados de sendas simulaciones realizadas empleando el programa *DTSA-II*: (i) *film* de 55 nm de FeSe/STO , (ii) *film* de 55 nm de $\text{Fe}_4\text{Se}_5/\text{STO}$ y (iii) *film* de 22 nm de FeSe/STO . Las simulaciones presentan una muy buena correlación con el resultado experimental, aunque las diferencias en los picos $\text{L}(\text{Se})$ y $K_\beta(\text{Fe})$ son muy pequeñas. Concluimos que, en este caso, no es posible determinar con precisión la composición por EDS de modo de discernir, dentro del error experimental, si $x = 0$ ó $x = 0,2$.

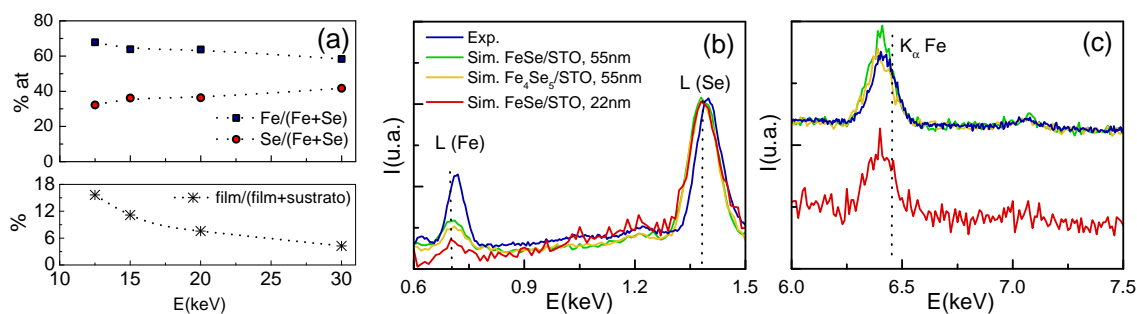


Figura 4.10: Análisis espectroscópico por EDS de una muestra epitaxial aislante de β -FeSe. (a) Porcentaje atómico relativo de Fe y Se en función de la energía de excitación. Estos valores corresponden al análisis estándar (corrección ZAF, muestra plana infinita.) (b y c) Comparación del espectro experimental con los resultados de sendas simulaciones: (i) *film* de 55 nm de FeSe/STO, (ii) *film* de 55 nm de Fe_4Se_5 /STO y (iii) *film* de 22 nm de FeSe/STO.

Una segunda posible verificación de la primera hipótesis está asociada a las consecuencias, en mediciones magnéticas y/o de difracción, que impone la existencia de vacancias ordenadas. Por un lado, emprendimos la tarea de estudiar las propiedades magnéticas de muestras epitaxiales de β -FeSe aislantes en búsqueda de indicios del orden magnético asociado a la posible superestructura de vacancias. El panel superior de la Fig. 4.11 contiene los resultados de la muestra *FeSe050b*: (a) FC con 50 Oe en el rango de [20; 300] K, (b) ZFC y FC con 5, 50 y 100 Oe a bajas temperaturas, (c) ciclo de magnetización a 60 K. Estos resultados parecerían indicar un comportamiento magnético no trivial asociado a cambios pequeños en la magnetización. De hecho, poseen cierta reminiscencia a los resultados presentados en la Ref. [46] en los que las ramas ZFC y FC se separan a ~ 100 K. Sin embargo, otra posibilidad es que sean un artefacto asociado al sustrato. Si bien no se espera observar una señal magnética propia del sustrato, es posible que sea consecuencia de un efecto de contaminación y/o de una modificación de sus propiedades. En el panel inferior de la Fig. 4.11 se presentan resultados de mediciones ZFC y FC de dos sustratos de STO: uno prístino (STO-1) y un sustrato testigo (STO-3) producto de efectuar el proceso de limpieza y tratamiento térmico equivalente al sufrido por un sustrato sobre el cual se ha depositado la película delgada *FeSe050b*. En ambos casos, $\mu_0 H = 10^{-2}$ T y $\mu_0 H = 1$ T, se ve una dependencia con campo y temperatura. En el régimen de bajo campo, $\mu_0 H = 10^{-2}$ T, se observa una separación de las ramas del orden de $\sim 1 \times 10^{-6}$ emu, al igual que en el caso del *film* FeSe/STO. Dado que la magnitud de los cambios observados es cercana al límite de detección y a que es posible que tengan su origen en el sustrato, no es posible afirmar haber detectado una respuesta magnética propia en la muestra.

Por otro lado, no hemos observado indicios de una superestructura en experimentos de difracción de rayos X ni de electrones. Dada la dificultad en alinear correctamente las muestras y a la rápida degradación de las mismas, es posible que aún existiendo el orden de vacancias, este no haya sido detectado. Por lo tanto, si bien no es posible

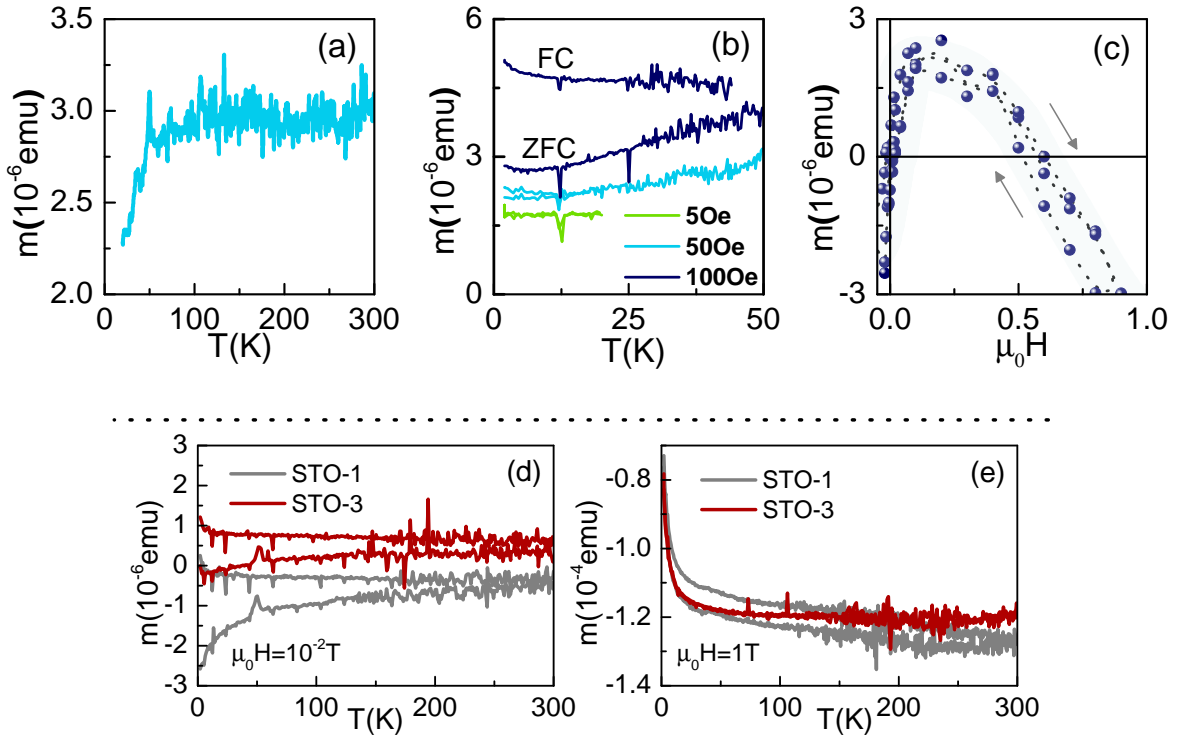


Figura 4.11: Estudio de las propiedades magnéticas de muestras epitaxiales de β -FeSe aislantes en búsqueda de indicios de un orden magnético asociado a la presencia de superestructuras de vacancias. El panel superior contiene los resultados de la muestra $FeSe_{0.50}b$: (a) FC con 50 Oe en el rango de [20; 300] K, (b) ZFC y FC con 5, 50 y 100 Oe a bajas temperaturas, (c) ciclo de magnetización a 60 K. Para su comparación, se presentan en el panel inferior los resultados de dos sustratos de STO, uno prístino (STO-1) y un sustrato testigo (STO-3) producto de efectuar el proceso de limpieza y tratamiento térmico equivalentes al sufrido por un sustrato sobre el cual se ha depositado la película delgada $FeSe_{0.50}b$; i.e. 5 min a 360 °C. Los resultados corresponden a mediciones ZFC y FC en el rango de [2; 300] K, para dos valores de campo: $\mu_0 H = 10^{-2}$ T (d) y $\mu_0 H = 1$ T (e).

concluir categóricamente sobre la presencia o no de vacancias a partir de los resultados de espectroscopía, magnetización y difracción, es razonable asumir que, de existir, no hay una concentración relevante de vacancias ordenadas.

Finalmente, consideramos la segunda hipótesis; i.e. que el cambio en el mecanismo de conducción puede ser atribuido principalmente a una modificación de la estructura de bandas que ocurre como consecuencia de la deformación de la red cristalina. Un punto crucial es determinar cuál podría ser un parámetro relevante que cuantifique la distorsión estructural. De acuerdo a reportes recientes, en *films* de FeSe existe una correlación entre el gap semimetálico y la deformación en el plano $\epsilon = \Delta a/a$ en el rango $-1,5 \leq \epsilon \leq 1,5$ [93]. Sin embargo, nuestras muestras epitaxiales con $\epsilon = +0,64$ no son semimetálicas. Por lo tanto, la deformación en el plano no podría explicar por sí sola la compleja distorsión de la estructura electrónica. Por otro lado, el coeficiente de Poisson, ν , ha sido propuesto para describir la distorsión estructural de películas delgadas de FeSe epitaxiales aislantes [94]. El coeficiente de Poisson, definido como $\nu = -\frac{\epsilon_{\text{trans}}}{\epsilon_{\text{long}}}$, relaciona las deformaciones longitudinales y transversales de un sólido sometido a una

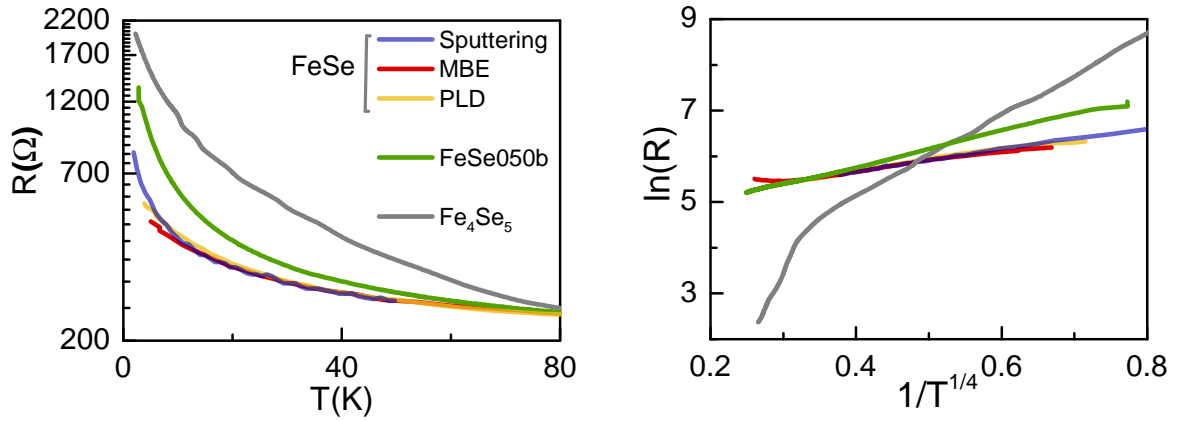


Figura 4.12: Comparación de la dependencia en temperatura de la resistencia eléctrica de muestras de β -FeSe aislantes: R vs T (Izquierda) y $\ln R$ vs $T^{-1/4}$ (Derecha). Se presentan los datos de la muestra *FeSe050b* junto a los reportados en la literatura para muestras de β -FeSe obtenidas con diferentes métodos de fabricación. Los datos, normalizados a 85 K, fueron obtenidos a partir de la digitalización de las curvas reportadas por Schneider et al. (Sputtering, [52]), Hanzawa et al. (MBE, [99]), Molatta et al. (PLD, [98]) y Chen et al. (muestras nanométricas de Fe_4Se_5 , [46]).

tensión longitudinal. En términos generales, ν suele ser positivo y característico de cada material. En el caso de muestras *bulk* de β -FeSe, $\nu \sim +19\%$ [95–97].

Para determinar si existe alguna correlación entre el comportamiento aislante y la distorsión estructural de películas delgadas de FeSe epitaxiales aislantes, comparemos las curvas de resistencia eléctrica en función de temperatura de algunas muestras aislantes fabricadas por diferentes métodos. Los datos, obtenidos a partir de la digitalización de las curvas reportadas en la literatura y una posterior normalización a 85 K, se presentan en la Fig. 4.12 como R vs T y como $\ln R$ vs $T^{-1/4}$. Los datos normalizados de los *films* identificados en la literatura como de la fase Fe_{1-x}Se con $x \sim 0$, obtenidos con métodos diferentes (PLD [98], MBE [99] y Sputtering [52]), colapsan en una sola curva, sugiriendo un comportamiento universal. En el caso de la curva de la Ref. [94], $\nu = -\frac{\epsilon_{\text{trans}}}{\epsilon_{\text{long}}} = -\frac{\Delta c/c}{\Delta a/a} \sim +75\%$. En contraste, la muestra *FeSe050b*, que presenta un comportamiento más aislante, posee un coeficiente de Poisson significativamente mayor, $+162\%$. En el caso de la muestra nanométrica de Fe_4Se_5 , con un aumento relativo aún mayor de la resistencia al disminuir la temperatura, se obtiene un valor de $\nu \sim -317\%$. Este coeficiente de Poisson negativo indicaría una deformación no trivial de la estructura. El valor de ν fue obtenido a partir de los parámetros de red empleados para simular el patrón de difracción de electrones.

En general, se observa una dependencia lineal del $\ln R$ de las muestras aislantes con la variable $T^{-1/4}$ (Fig. 4.12 (b)). Resaltamos que es significativa la amplitud del rango de temperatura en el que no hay grandes desviaciones, excepto el cambio de pendiente en $T \sim 60$ K para $\text{Fe}_{0.8}\text{Se}$. Esto implica que, matemáticamente, el modelo VRH 3D (*Variable Range Hopping* en 3 dimensiones) es adecuado. Dicha teoría es ampliamente

	T_0	R/ξ a 2 K	R/ξ a 300 K
FeSe	$(32,6 \pm 0,3)$ K	0,75	0,21
<i>FeSe050b</i>	$(196,3 \pm 0,2)$ K	1,18	0,34
Fe ₄ Se ₅	(6162 ± 30) K	2,8	0,8

Tabla 4.1: Tabla de parámetros obtenidos a partir del ajuste VRH 3D en muestras aislantes: T_0 y R/ξ a 2 y 300 K. En el modelo VRH 3D (*Variable Range Hopping* en 3 dimensiones) $\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right]$. ξ y R son, respectivamente, las longitudes de localización y de *Hopping*.

empleada para describir la conductividad en sistemas fuertemente desordenados con estados localizados, como por ejemplo sólidos amorfos, en los que

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad \text{con} \quad T_0 = \frac{\beta}{k_B N(E_F) \xi^2} \quad (4.1)$$

donde ξ es la longitud de localización, $\beta \sim 18$ y $N(E_F)$ es la densidad de estados localizados [100]. Por otro lado, la longitud de *Hopping*, R , se define como:

$$\frac{R}{\xi} = \left(\frac{9}{8\pi\beta} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.2)$$

Por otro lado, destacamos que este tipo de dependencia resulta más adecuada frente a otros tipos de modelos con diferentes exponentes ensayados como VRH 2D ($\ln R \propto T^{-\frac{1}{3}}$) o tipo Arrhenius ($\ln R \propto T^{-1}$). A partir de las pendientes de $\ln R$ en función de $T^{-\frac{1}{4}}$ se puede obtener T_0 y estimar los valores de $\frac{R}{\xi}$ a distintas temperaturas. En la Tabla 4.1 se presentan los valores obtenidos. Vemos que en todos los casos, al bajar la temperatura R tiende a ser o es mayor que ξ . Para poder ahondar en la interpretación de estos resultados sería necesario estimar ξ y comparar longitudes como ξ ó R con otras escalas características del sistema. Sin embargo, esta estrategia no es sencilla ya que para ello es necesario conocer la densidad de estados localizados.

Naturalmente surge el interrogante de si, efectivamente, existe localización en las muestras aislantes de FeSe, cuál podría ser el origen de la misma. En este contexto, el reciente reporte de localización de Anderson inducida por desorden en monocristales de Fe₇Se₈ dopados con Li [101] puede resultar sugestivo. Sin embargo, en nuestro caso, la calidad estructural de las muestras parecería descartar una localización inducida por desorden. Por otro lado, la naturaleza monocristalina de nuestras muestras tampoco parece coincidir con el desorden característico de los sólidos amorfos que exhiben un comportamiento tipo VRH. A la luz de la correlación entre la deformación de la red cristalina, en términos del coeficiente de Poisson, y de la pendiente de $\ln R$ vs $T^{-\frac{1}{4}}$, es plausible que la deformación de la red cristalina produzca cambios significativos en la estructura de bandas.

En conclusión, hemos evaluado dos hipótesis con el fin de dilucidar el origen del comportamiento aislante en las películas epitaxiales, considerando que cambios estequiométricos y/o estructurales podrían ser relevantes. Por un lado, los resultados de espectroscopía, magnetización y difracción sugieren que, de existir vacancias ordenadas de Fe, no hay una concentración relevante de las mismas. Por otro lado, hemos encontrado una correlación entre la distorsión estructural, en términos del coeficiente de Poisson, y el mecanismo de conducción. Existen diferencias claras en las mediciones de $\rho(T)$ entre *FeSe050b* y muestras de Fe_{1-x}Se con $x \sim 0$ y $x = 0,2$, correlacionadas con el coeficiente de Poisson. Por lo tanto, de todas las posibles causas evaluadas, la hipótesis de que el comportamiento aislante tiene un origen estructural emerge como la más apropiada. Es plausible que la deformación de la red cristalina produzca cambios significativos en la estructura electrónica.

4.3. Propiedades de transporte de películas delgadas texturadas de β -FeSe

La última parte de este Capítulo está dedicada al estudio de las propiedades de transporte de los *films* texturados con propiedades superconductoras óptimas, tanto en el estado normal como en el superconductor.

4.3.1. Propiedades de transporte eléctrico en el estado normal

Como mencionamos en la Introducción, muchas de las propiedades peculiares del β -FeSe han sido atribuidas a características sutiles de su estructura electrónica. Por ejemplo, la existencia de múltiples bandas da origen al carácter semimetálico. La superficie de Fermi es casi 2D, constituida por sendos cilindros centrados en los puntos Γ y M . Los resultados experimentales muestran que estas superficies son mucho más chicas que lo esperado teóricamente, por lo que hay varias escalas de energías comparables: espín-orbita, orden nemático, las energías de Fermi efectivas de las bandas y el orden superconductor [102].

El orden nemático emerge concomitante con la transición estructural a una fase ligeramente ortorrómbica que ocurre a $T \sim 90$ K [18–21]. Si bien no se manifiesta un orden magnético de largo alcance, hay evidencia de importantes fluctuaciones de espín. El estado nemático, caracterizado por la deformación de la estructura electrónica, implica la ruptura de la simetría rotacional mientras se preservan la simetría traslacional y de inversión temporal. El estado electrónico tiene una fuerte tendencia a deformarse en respuesta a pequeñas perturbaciones estructurales [103]. Cuál es el origen último de esta transición es uno de los puntos de mayor debate en la actualidad, si bien hay

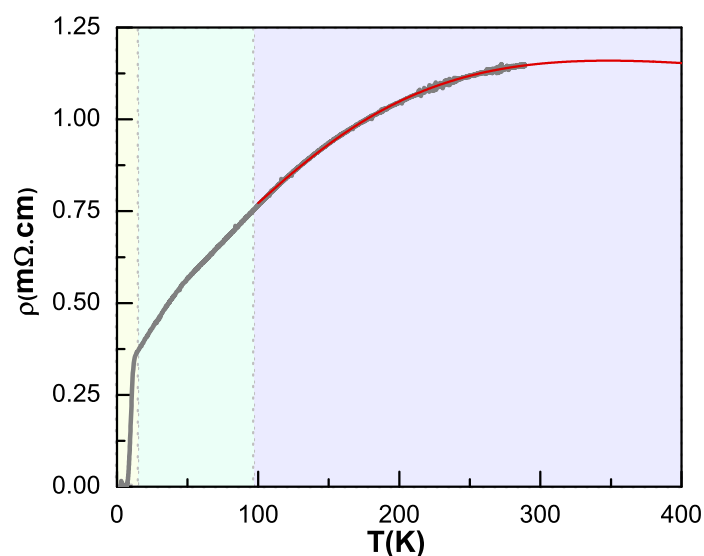


Figura 4.13: Dependencia en temperatura de la resistividad ρ de la película delgada *FeSe028*. Se distinguen tres regiones: superconductividad (amarillo), ortorrómbica-nemática (verde) y tetragonal (celeste). La extrapolación por arriba de temperatura ambiente del ajuste realizado para $T \geq 100$ K predice la existencia de un máximo.

cierto consenso de que los grados de libertad electrónicos cumplen un rol determinante [102].

El estudio de los detalles de la estructura electrónica y los efectos de *scattering* en β -FeSe, en particular con mediciones de ARPES y oscilaciones cuánticas, es actualmente un área de intensa actividad. Particularmente, los nuevos monocristales *bulk* de excelente calidad y sin rastros de fases espurias, permitieron empezar a discernir las características intrínsecas del material de aquellas inducidas por la presencia de imperfecciones. En este sentido, los *films* texturados nos permitirán explorar cuáles de los comportamientos considerados intrínsecos son robustos frente a la presencia de desorden. A partir de mediciones de transporte eléctrico y de interpretar los resultados experimentales con modelos simples, estudiaremos de forma indirecta la superficie de Fermi. Compararemos propiedades como resistividad, magnetorresistencia y efecto Hall de los *films* con las propiedades respectivas de cristales macroscópicos con y sin mezcla de fases.

Resistividad eléctrica

La Fig. 4.13 presenta la resistividad ρ de la muestra *FeSe028*, presentada en la Sección 3.4.1. De modo general, se ve que la dependencia en temperatura es similar a la reportada para muestras de β -FeSe. Un primer rasgo característico es el valor de $RRR = \frac{\rho(270\text{ K})}{\rho(15\text{ K})} \sim 4$, similar al reportado en muestras con mezcla de fases e inferior al de los monocristales puros ($20 \leq RRR \leq 40$) [104].

Para estudiar en detalle la fenomenología en el estado normal consideraremos dos

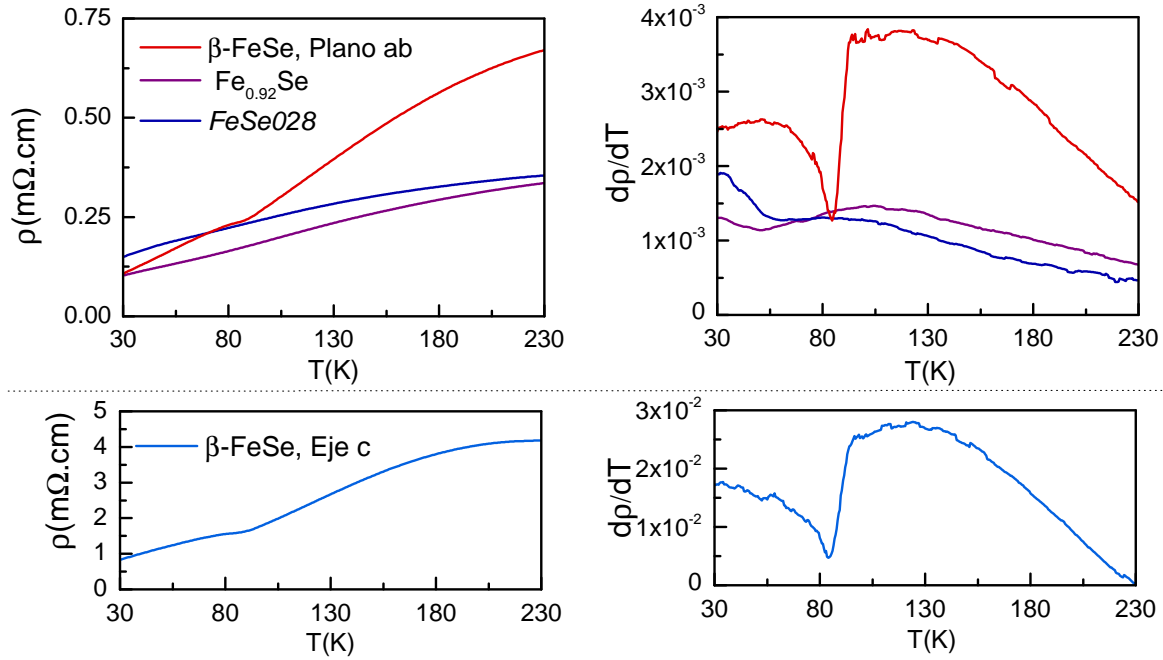


Figura 4.14: Estudio de la transición estructural-nemática a partir de la dependencia en temperatura de ρ y $d\rho/dT$ en muestras con distintos grados de desorden: (i) la película delgada texturada $FeSe_{0.028}$, (ii) un cristal macroscópico con mezcla de fases ($Fe_{0.92}Se$) y (iii) un monocristal macroscópico puro (β -FeSe). En el caso del monocristal de β -FeSe se incluyen las mediciones en el plano ab y en el eje c . Los datos correspondientes a las muestras (ii) y (iii) fueron proporcionados por la Dra. Lourdes Amigó [104, 105].

zonas $[25, 100]$ K y $[100, 300]$ K. En el rango de altas temperaturas la dependencia no es lineal, con una concavidad hacia abajo. Existen reportes de un máximo a temperaturas mayores, relacionado con la formación de un *pseudogap* en el punto M. El valor de temperatura asociado al máximo, T^* , depende de la dirección cristalográfica: $T_{ab}^* \sim 350$ K [106] y $T_c^* \sim 240$ K [104, 107]. Ajustando un modelo simplificado se puede predecir la existencia del máximo. Contemplamos una contribución asociada al *pseudogap*, $\sigma_{gap} = (a \cdot \exp(\frac{\Delta}{k_b T}))^{-1}$, y otra tipo metálica, $\sigma_m = (c \cdot T + b)^{-1}$, de modo que $\rho = \sigma^{-1} = (\sigma_m + \sigma_{gap})^{-1}$. La línea roja de la Fig. 4.13 corresponde al resultado de un ajuste particular en el rango de $[100, 300]$ K con $\Delta = 50$ meV. Extrapolando dicha función a temperaturas mayores se encuentra un máximo en $T^* \sim 350$ K. Si bien el valor de T^* es sensible a la elección de los parámetros, existe una concordancia cualitativa con los resultados obtenidos en monocristales.

A partir de esta medición es posible estudiar la transición estructural-nemática, ya que se considera que el quiebre en la resistividad observado alrededor de $T \sim 90$ K es una manifestación de esta transición. Compararemos la dependencia en temperatura de ρ y $d\rho/dT$ en muestras con distintos grados de desorden: (i) la película delgada texturada $FeSe_{0.028}$, (ii) un cristal macroscópico con mezcla de fases ($Fe_{0.92}Se$) y (iii) un monocristal macroscópico puro (β -FeSe) [104, 105]². En el caso del monocristal

²Los datos correspondientes a las muestras (i) y (ii) fueron proporcionados por la Dra. Lourdes

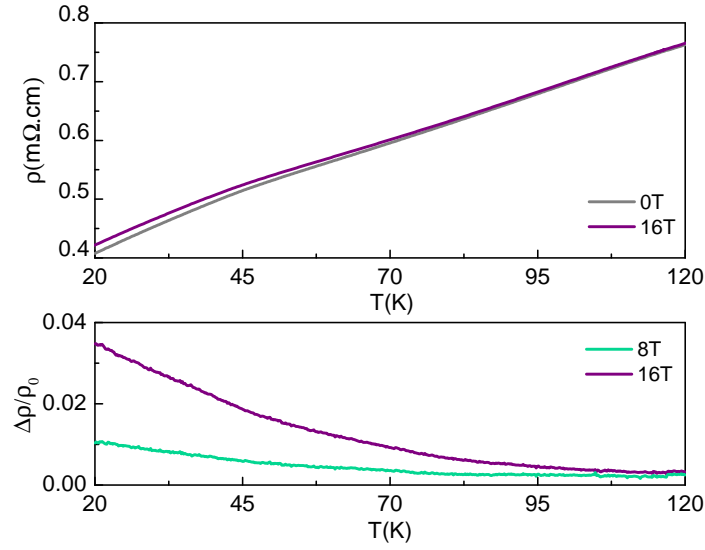


Figura 4.15: Magnetorresistencia transversal en función de la temperatura de la película delgada texturada *FeSe028*. (a) Resistividad en función de la temperatura con y sin campo magnético. El campo de $\mu_0 H = 16$ T es normal a la superficie de la muestra. (b) Magnetorresistencia transversal $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(\mu_0 H, T) - \rho_0]/\rho_0$ en función de la temperatura con $\mu_0 H = 8$ y 16 T.

de β -FeSe se incluyen las mediciones en el plano *ab* y en el eje *c*. En la *Fig.* 4.14 se comparan la resistividad y su derivada en el rango de $[30, 230]$ K. Dada la diferencia de magnitud de los resultados en la dirección del eje *c*, se presentan en paneles separados. El quiebre, que es mucho más marcado en el caso del monocristal, está presente en las muestras (cristal y *film*) con mezcla de fases. El hecho de que en las muestras con mayor desorden el cambio se extienda a un rango de temperatura mayor podría indicar que los efectos asociados al inicio de la transición nemática se prolongan a temperaturas menores.

Magnetorresistencia transversal

Al estudiar la dependencia en temperatura y campo de la magnetorresistencia se puede obtener información complementaria relevante, como por ejemplo identificar el número mínimo de bandas de conducción necesarias para interpretar los resultados. La *Fig.* 4.15 (a) compara la resistividad ρ en función de la temperatura, con y sin campo magnético aplicado, de la película delgada texturada *FeSe028*. El campo aplicado de $\mu_0 H = 16$ T, normal a la superficie de la muestra, produce un aumento de la resistividad; es decir, existe magnetorresistencia transversal positiva. Recordamos que en esta muestra el plano del *film* corresponde principalmente al plano *ab* de β -FeSe. Cualitativamente se ve que a bajas temperaturas la separación entre las curvas es mayor. La dependencia en temperatura de la magnetorresistencia transversal, $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(\mu_0 H, T) - \rho(0, T)]/\rho(0, T)$, se presenta en la *Fig.* 4.15 (b). Se observa que al dis-

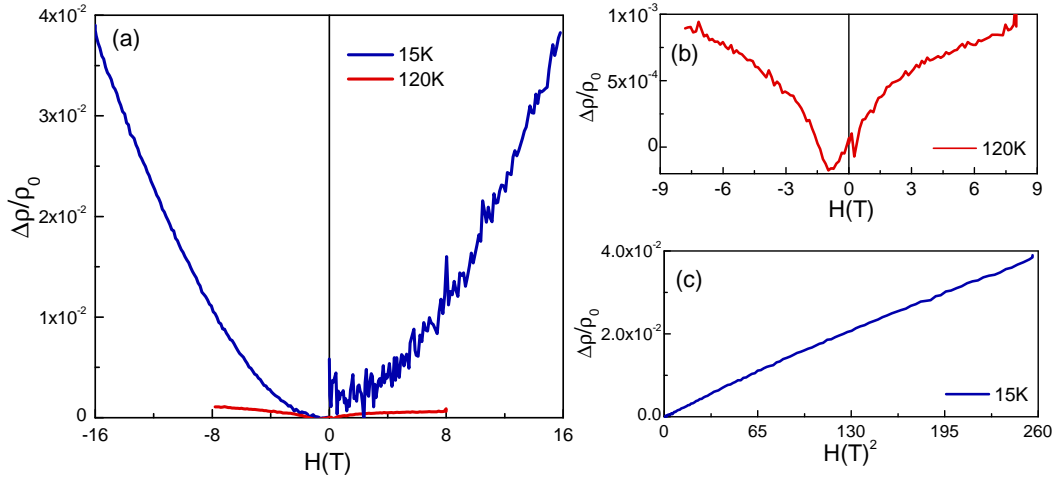


Figura 4.16: Magnetorresistencia transversal en función del campo magnético de la película delgada texturada $FeSe_{0.28}$. (a) Magnetorresistencia transversal $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(\mu_0 H, T) - \rho_0]/\rho_0$ en función de $\mu_0 H$ con $T = 8$ K y 120 K. (b) Detalle del caso de 120 K. (c) $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ vs H^2 en el caso $T = 15$ K.

minuir la temperatura hay un aumento significativo por debajo de ~ 100 K y que no aumenta linealmente con la magnitud del campo. Esta es otra manifestación de la naturaleza multibanda de este material, ya que con una sola banda y electrones libres no es posible explicar la existencia de magnetorresistencia.

La Fig. 4.16 (a) compara las curvas de $\Delta\rho/\rho_0$ en función de H obtenidas manteniendo la temperatura constante a 15 K y 120 K, es decir, a bajas temperaturas en la fase nemática, y por arriba de la misma. En el caso de 15 K, la rama de campo positivo presenta mayor ruido dado que la densidad de corriente eléctrica es un orden de magnitud menor. Dada la diferencia de magnitud entre las curvas, los resultados a $T = 120$ K se presentan nuevamente con mayor detalle en la Fig. 4.16 (b). En este caso, la curva posee una concavidad opuesta a la del caso de 15 K³. Los resultados del caso de baja temperatura, expresados en términos de $\Delta\rho/\rho_0$ vs H^2 (Fig. 4.16 (c)), siguen una dependencia lineal. El modelo más sencillo que explica este comportamiento corresponde al caso de dos bandas (electrones y huecos) perfectamente compensadas. Vemos que hay un cambio significativo en el comportamiento de la magnetorresistencia con temperatura. A bajas temperaturas, $T = 15$ K, la magnetorresistencia es mayor y puede ser explicada considerando que la contribución más relevante proviene de dos bandas efectivas compensadas. Por otro lado, por encima de la transición estructural a $T = 120$ K se observa una fenomenología más compleja, probablemente asociada a la naturaleza multibanda.

³ Para compensar una ligera deriva en temperatura, los resultados obtenidos a $T = 120$ K fueron corregidos al sustraer una recta de modo que $\Delta\rho(8\text{ T}) = \Delta\rho(-8\text{ T})$. Destacamos que una evolución monótona de la temperatura no puede explicar un cambio de concavidad.

Efecto Hall

Para hacer este tipo de medición empleamos tres protocolos diferentes, los cuales se describen a continuación:

- *Método 1:* Corresponde a la configuración usual para determinar el coeficiente Hall, en la que la corriente eléctrica, el campo magnético, y la dirección en la que están alineados los contactos de tensión son ortogonales. El coeficiente Hall, R_H , se determina entonces a partir de los datos de ρ_{xy} en función de H . Si la relación es lineal, R_H corresponde a la pendiente $R_H = d\rho_{xy}/dH$. El cambio continuo de la magnitud del campo magnético implica, en el equipo experimental empleado (crióstato con bobina de hasta 18 T), la evaporación de una cantidad importante de He.
- *Método 2:* Este segundo método se basa en el hecho de que en una película suficientemente delgada, solo la componente del campo magnético perpendicular a la superficie de la muestra es relevante. Como consecuencia, en un experimento de dependencia angular en el que $|\vec{H}|$ sea constante y se cumpla que $\vec{H} \perp \vec{j}$, se puede obtener R_H de la pendiente de ρ_{xy} en función de la componente normal de campo, $H \sin(\theta)$. En este caso, operando la bobina superconductora en modo persistente, es posible obtener el coeficiente Hall en menos tiempo y usando de forma más eficiente el He disponible.
- *Método 3:* En los dos casos anteriores, se obtiene el valor del coeficiente Hall para una temperatura dada. Como usualmente se desea conocer la dependencia en temperatura, se reproduce el experimento a diferentes temperaturas, obteniendo generalmente una densidad de puntos modesta. Una forma alternativa de obtener el coeficiente Hall implica medir ρ_{xy} en función de la temperatura con la magnitud del campo magnético constante. Si $R_H = R_H(H)$ es lineal, la componente antisimétrica, $\rho_{xy}(T) = [\rho_{xy}(T, H) - \rho_{xy}(T, -H)]/2$, permite obtener el valor de $\rho_{xy}(T)/H$ que corresponderá a R_H .

En el caso de emplear los *Métodos 2 y 3* se debe verificar que las hipótesis se cumplan y/o que los resultados son equivalentes al método usual. Por otro lado, mediciones preliminares mostraron que una pequeña desalineación entre los contactos para medir R_{xy} introducen una componente de magnetorresistencia transversal que es mucho mayor a la señal Hall, obstaculizando la interpretación de los resultados. Por lo tanto, para realizar este tipo de experimento es necesario definir con precisión la geometría de la muestra y optimizar la alineación de los contactos. En este caso empleamos la técnica de litografía óptica UV y un posterior ataque iónico.

Los resultados obtenidos empleando los tres métodos anteriormente descriptos se presentan en la *Fig. 4.17*. En primer lugar, la *Fig. 4.17 (a)* corresponde a las medicio-

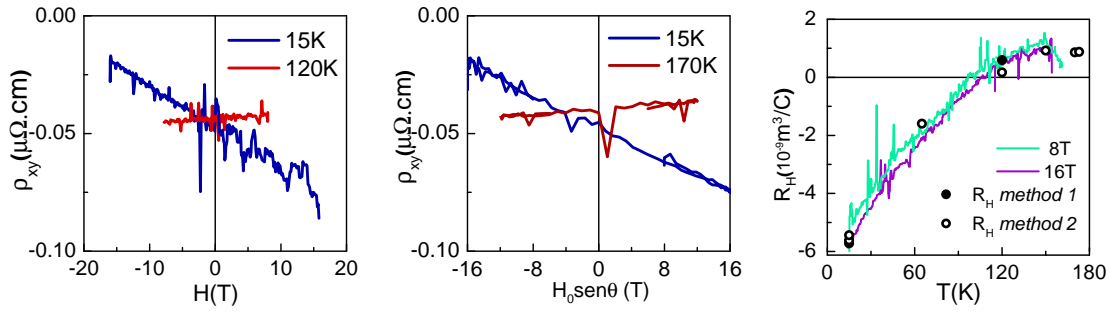


Figura 4.17: Efecto Hall en la película delgada texturada $FeSe_{0.28}$: (a) ρ_{xy} en función de H , obtenido a 15 K y 120 K con el *Método 1*. (b) ρ_{xy} en función de $H \sin(\theta)$, obtenido a 15 K y 170 K con el *Método 2*. (c) Resultados de R_H en función de T con los *Métodos 1, 2 y 3*. La línea continua corresponde a $\rho_{xy}(T)/H$ donde $\rho_{xy}(T) = [\rho_{xy}(T, H) - \rho_{xy}(T, -H)]/2$.

nes de resistividad Hall con el *Método 1* obtenidas a 15 y 120 K. En ambos casos la dependencia de ρ_{xy} es lineal con campo pero las pendientes poseen signos contrarios, lo que implica un cambio de signo en el coeficiente Hall. Esto puede indicar una inversión del grupo de portadores mayoritarios y/o un cambio diferencial en la movilidad de las bandas, particularmente si están perfectamente compensadas. Ejemplos de los resultados obtenidos con el *Método 2* se presentan en la *Fig. 4.17 (b)*. En este caso también se obtienen rectas con pendientes negativas y positivas para los casos de 15 y 170 K, respectivamente. Finalmente, la *Fig. 4.17 (c)* condensa los resultados obtenidos de forma independiente con los tres métodos, los cuales son consistentes. El coeficiente Hall a altas temperaturas, $T > 100$ K, toma valores positivos pequeños. A temperaturas menores, presenta un cambio de signo, y al disminuir aún más la temperatura aumenta gradualmente el módulo. Este cambio de signo es reminiscente al presentado en monocristales justamente cerca de la transición estructural-nemática, el cual ha sido asociado a la distorsión estructural y al carácter multibanda de β -FeSe [17, 37]. Sin embargo, hay una diferencia notable a bajas temperaturas. En nuestros *films* la resistividad Hall es lineal hasta campos de 16 T, en contraste con el comportamiento no trivial observado por debajo de T^* en los cristales de muy buena calidad. Enfatizamos que algunas de las características que sólo han sido observadas en muestras puras emergen en nuestras muestras, como por ejemplo el cambio en el signo del coeficiente Hall concomitante con la magnetorresistencia positiva. Esto implica que estas características son robustas frente al grado de desorden asociado a la presencia de impurezas y a la textura del *film*.

Los resultados presentados en detalle previamente en esta sección, corresponden al caso de la muestra $FeSe_{0.28}$. Sin embargo, la fenomenología descrita es más general. A modo ilustrativo, en la *Fig. 4.18* se presenta de forma resumida la resistividad, la magnetorresistencia transversal y el coeficiente Hall en función de la temperatura para la muestra $FeSe_{0.66c}$, fabricada sobre MgO a $T_s = 360^\circ\text{C}$ ($t \sim 380$ nm). En este caso,

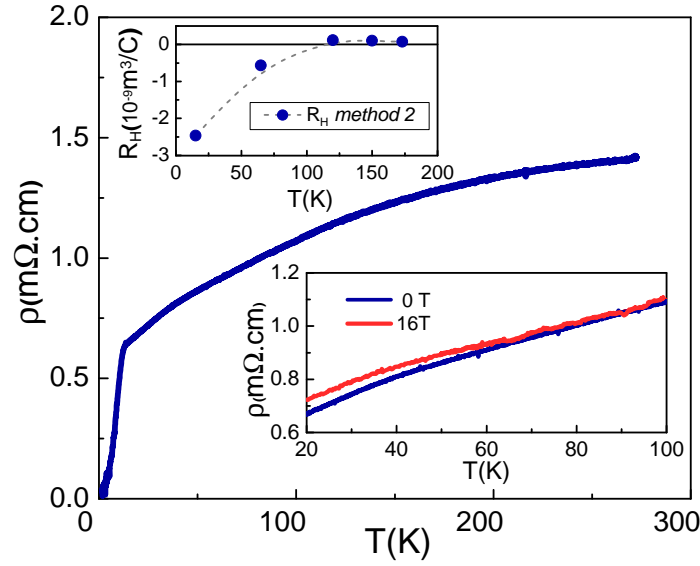


Figura 4.18: Propiedades de transporte eléctrico en el estado normal de la muestra $FeSe066c$, fabricada sobre MgO a $T_s = 360^\circ\text{C}$ ($t \sim 380\text{ nm}$). La Figura principal corresponde a la dependencia en temperatura de ρ . En el recuadro superior se presenta R_H en función de T , mientras que el recuadro inferior es una ampliación de la resistividad con y sin campo magnético en el rango de $[20, 100]\text{ K}$. El campo de $\mu_0 H = 16\text{ T}$ es normal a la superficie de la muestra.

la disminución del coeficiente Hall también es concomitante con la aparición de la magnetorresistencia positiva.

4.3.2. Propiedades superconductoras: H_{c2} y anisotropía

Las muestras texturadas ofrecen la posibilidad de evaluar la influencia del desorden sobre las propiedades superconductoras. En esta sección estudiaremos los campos críticos y la anisotropía, mientras que en el apartado siguiente se estudiarán la dependencia angular de la disipación y de $T_{c2} = T_{c2}(H)$. Estas muestras texturadas constituyen nuevos casos de estudio dentro de la línea de investigación sobre las propiedades superconductoras del FeSe, principalmente desarrollada con cristales macroscópicos [91, 105, 108–110].

A partir de la evolución de la transición superconductora en mediciones de transporte con campo magnético aplicado se puede estudiar H_{c2} y la anisotropía, lo que permite obtener información relevante sobre la estructura de bandas electrónica. Por otro lado, desde el punto de vista de las aplicaciones, propiedades como los campos críticos y la anisotropía son importantes. Los recuadros superiores de la *Fig.* 4.19 (a) y (b) presentan las curvas de ρ en función de T de las muestras $FeSe028$ y $FeSe066c$, con campos de hasta 16 T. Se incluyen los resultados obtenidos para dos configuraciones diferentes: campo paralelo y perpendicular al sustrato. En el caso de la muestra $FeSe028$, en la configuración perpendicular, debido a la textura descrita en la Sección 4.1.1, el campo es principalmente paralelo al eje c . A partir de estas curvas se pueden obtener

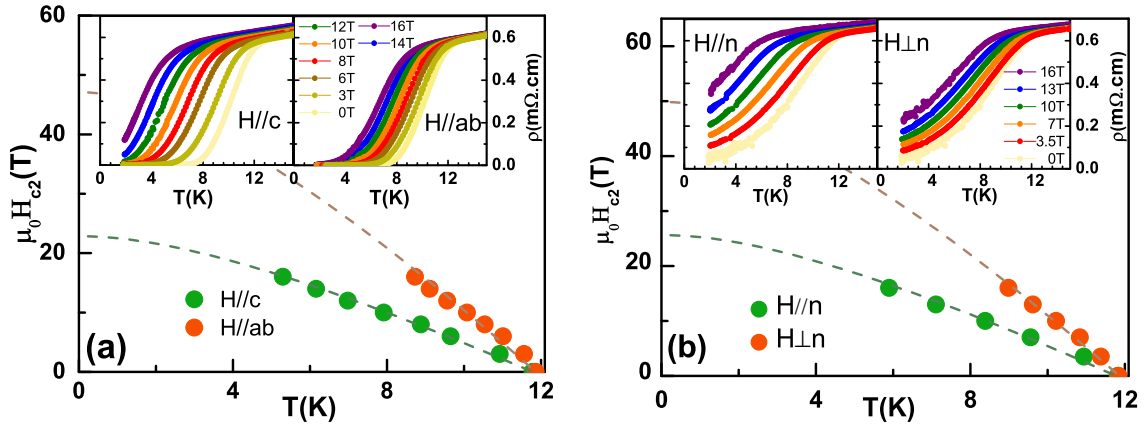


Figura 4.19: Diagrama de fases superconductor de las muestras $FeSe028$ (a) y $FeSe066c$ (b): $\mu_0 H_{c2\perp}(T)$ y $\mu_0 H_{c2\parallel}(T)$ en función de temperatura, con campos de hasta 16 T. En el caso de la muestra $FeSe028$, la configuración perpendicular corresponde principalmente a H paralelo al eje c debido a la textura. Los recuadros superiores presentan las curvas correspondientes de ρ en función de T con el campo magnético paralelo y perpendicular a la superficie.

los campos críticos perpendiculares y paralelos, $\mu_0 H_{c2\perp}(T)$ y $\mu_0 H_{c2\parallel}(T)$ (Fig. 4.19 (a) y (b)). Las funciones representadas con líneas punteadas corresponden a la dependencia predicha por el modelo WHH⁴ [111], con parámetros de normalización elegidos de forma arbitraria. A partir de la pendiente de $\mu_0 H_{c2}(T)$ en las cercanías de T_c , y usando el modelo WHH, se pueden estimar los valores de $\mu_0 H_{c2}(T = 0)$. En el caso de la muestra $FeSe028$ corresponden a $\mu_0 H_{c2\perp}(0) = (18,0 \pm 0,5)$ T y $\mu_0 H_{c2\parallel}(0) = (34,4 \pm 0,5)$ T. Estos valores poseen un buen acuerdo con los previamente reportados en muestras de β -FeSe [24]. A partir de las relaciones de Ginzburg-Landau para superconductores tridimensionales en el límite limpio [48], los valores estimados de longitud de coherencia a 0 K son $\xi_{ab}(0) \sim 4,3$ nm y $\xi_c(0) \sim 2,2$ nm. Dado que la longitud de coherencia es mucho menor que el espesor, la rugosidad y el tamaño de los granos del *film*, interpretamos la diferencia entre $\mu_0 H_{c2\perp}(T)$ y $\mu_0 H_{c2\parallel}(T)$ como consecuencia de la anisotropía intrínseca de β -FeSe.

En la Fig. 4.20 se compara la anisotropía $\gamma = H_{c2\parallel}(T)/H_{c2\perp}(T)$ en función de la temperatura reducida, $t = T/T_c$, en muestras de β -FeSe con distintos grados de desorden: (i) monocristal macroscópico puro (β -FeSe) [104, 105, 110], (ii) película delgada texturada $FeSe028$ y (iii) cristal macroscópico con mezcla de fases ($Fe_{0,92}Se$) [104, 105]⁵. Estas curvas fueron obtenidas a partir de la interpolación de los resultados experimen-

⁴El modelo o teoría WHH (Werthamer, Helfand y Hohenberg)[111], deducido a partir de las ecuaciones de Gor'kov linealizadas, describe la dependencia en temperatura del campo crítico H_{c2} de superconductores tipo BCS de una sola banda, isotrópicos y con un acople electrón-fonón débil. Predice un comportamiento universal para $H_{c2}(T)$ descrito por una ecuación implícita, $\ln(t) + Re(\psi(\frac{1}{2} + \frac{2h}{\pi^2 t}) - \psi(\frac{1}{2})) = 0$, en términos de variables reducidas de campo ($h = \mu_0 H_{c2}(T) / -\frac{d\mu_0 H_{c2}(T)}{dT} \Big|_{t=1}$) y temperatura ($t = T/T_c$). En el límite sucio, $\mu_0 H_{c2}(0) = -0,693 \frac{d\mu_0 H_{c2}(T)}{dT} \Big|_{T_c} T_c$.

⁵Los datos correspondientes a las muestras (i) y (iii) fueron proporcionados por la Dra. Lourdes Amigó.

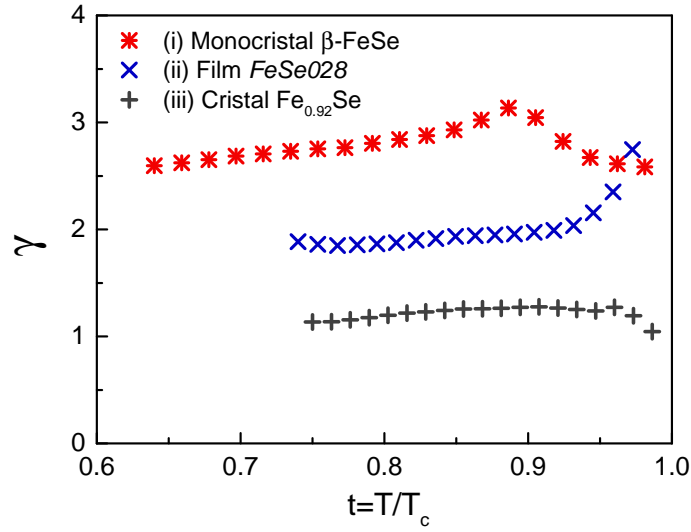


Figura 4.20: Comparación de la anisotropía $\gamma = H_{c2\parallel}(T)/H_{c2\perp}(T)$ en función de $t = T/T_c$ en muestras de β -FeSe con distintos grados de desorden: (i) monocristal macroscópico puro (β -FeSe) [104, 105, 110], (ii) película delgada texturada $FeSe_{0.28}$ y (iii) cristal macroscópico con mezcla de fases ($Fe_{0.92}Se$) [104, 105]. Los datos correspondientes a las muestras (i) y (iii) fueron proporcionados por la Dra. Lourdes Amigó.

tales de $\mu_0 H_{c2\perp}(T)$ y $\mu_0 H_{c2\parallel}(T)$. Vemos que en este caso, la anisotropía de la película delgada toma valores intermedios respecto a los cristales macroscópicos con diferentes grados de desorden. En el caso de la película delgada, la anisotropía toma un valor de $\gamma \sim 2,4$ a 11,6 K y decrece levemente a temperaturas inferiores. En un superconductor de una sola banda, la diferencia entre $\mu_0 H_{c2\perp}(T)$ y $\mu_0 H_{c2\parallel}(T)$ puede ser explicada considerando como único parámetro de escaleo una constante de anisotropía independiente de temperatura. Por otro lado, en un superconductor multibanda, las contribuciones de las bandas usualmente conducen a una anisotropía dependiente de T . Por lo tanto, vemos que la naturaleza multibanda se manifiesta con una anisotropía dependiente de temperatura en esta muestra con un grado de desorden intermedio.

4.3.3. Dependencia angular de propiedades superconductoras

Un campo activo en el estudio de películas delgadas superconductoras es la determinación de la dependencia angular de propiedades como la corriente crítica, $J_c = J_c(\theta)$, o del campo crítico, $H_{c2} = H_{c2}(\theta)$, principalmente motivado por la perspectiva de aplicaciones. El estudio de $J_c = J_c(\theta)$ permite investigar los mecanismos efectivos de *pinning* en la materia de vórtices. Dado que las corrientes críticas en estas películas delgadas son muy bajas, una forma alternativa de estudiar la dinámica de vórtices es realizar experimentos de dependencia angular de la disipación en el estado intermedio. En los mismos, la disipación asociada al movimiento de los vórtices contribuye a la resistividad medida. En el caso de que dicho movimiento sea térmicamente activado y los centros de anclaje sean defectos puntuales, la resistividad esperada para un material anisotrópico

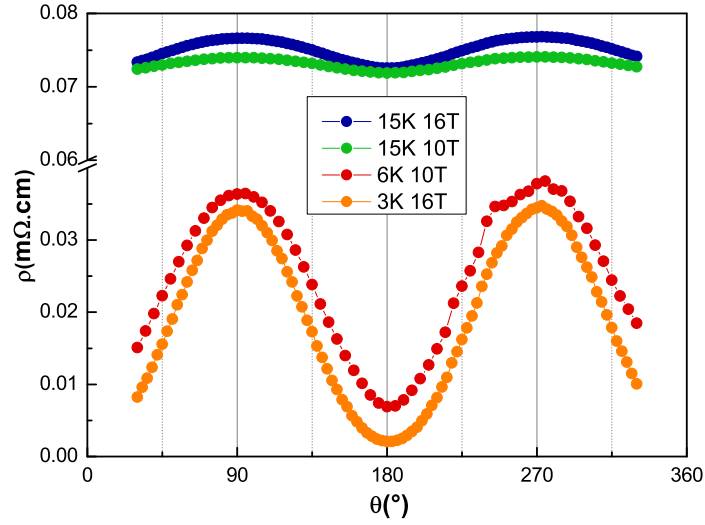


Figura 4.21: Dependencia angular de la resistividad de la muestra *FeSe028*. θ es el ángulo entre el campo magnético y el plano de la muestra.

corresponde a $\rho = \frac{\rho_0}{T} \exp \left\{ -U_0 \left[H(\gamma^{-2} \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)) \right]^{\frac{1}{2}-q} \frac{(1-\frac{T}{T_c})^q}{T} \right\}$, donde U_0 es la energía de activación a campo nulo, γ la anisotropía, θ es el ángulo entre el campo magnético y el plano de la muestra, y $0,5 \leq q \leq 2$. Este resultado, obtenido a partir del escaleo propuesto por Blatter et al. [112], implica que la dependencia angular de la resistividad debe ser una función continua con máximos en $\theta = (90 \pm 180 \cdot n)^\circ$ y mínimos en $\theta = (\pm 180 \cdot n)^\circ$, ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Si hay presentes otros mecanismos de anclaje efectivos, habrá una cantidad menor de vórtices contribuyendo a la disipación por lo que la resistividad medida podría ser menor. Por otro lado, para orientaciones particulares el movimiento de los vórtices podría verse favorecido debido a la presencia de defectos correlacionados. Por ejemplo, si la dirección del movimiento de los mismos coincide con un plano de defectos este podría actuar como un canal, lo que implicaría un aumento relativo en la disipación.

La Fig. 4.21 presenta resultados de la dependencia angular de la resistividad de la muestra *FeSe028*, en una experimento a fuerza de Lorentz constante. Por arriba de la transición superconductor ($T = 15$ K y $\mu_0 H = 16$ T, $T = 15$ K y $\mu_0 H = 10$ T) la anisotropía está asociada a la magnetorresistencia en el estado normal. En términos generales, en el estado intermedio ($T = 6$ K y $\mu_0 H = 19$ T, $T = 3$ K y $\mu_0 H = 16$ T) la dependencia observada se puede explicar considerando la presencia de defectos puntuales como centros de anclaje. Sin embargo, en el caso de $T = 6$ K y $\mu_0 H = 10$ T se observan anomalías en el rango de $[220, 280]^\circ$, que podría indicar el efecto de defectos correlacionados significativos en esta zona del diagrama de fases.

Hemos mencionado que también es relevante el estudio de la dependencia angular del campo crítico $H_{c2} = H_{c2}(\theta)$. Experimentalmente, esto implica determinar a temperatura constante el campo crítico para diferentes ángulos. Alternativamente, es posible

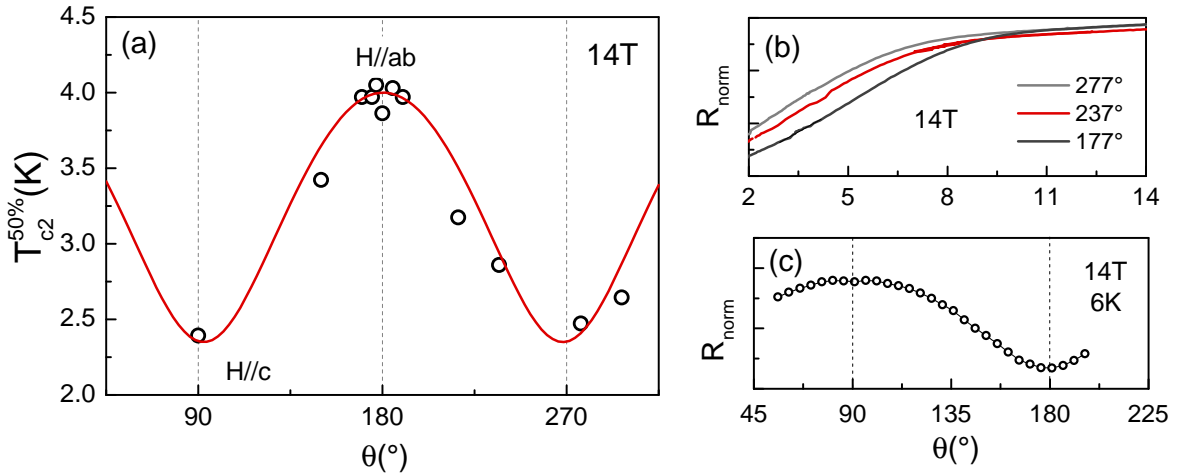


Figura 4.22: (a) Dependencia angular de la temperatura crítica, $T_{c2}^{50\%}$, a 14 T de la muestra *FeSe039b*. (b) R_{norm} en función de T para un campo aplicado $\mu_0 H = 14$ T para tres posiciones angulares particulares. (c) Dependencia angular de la R_{norm} a 14 T y 6 K.

obtener la dependencia angular de la temperatura crítica, $T_{c2} = T_{c2}(H)$. En este caso, se mantiene el campo magnético constante, resultando más práctico. Si se trabaja en un rango en el que H_{c2} es lineal con temperatura, entonces es posible convertir la dependencia angular de T_{c2} en la de H_{c2} [113]. La Fig. 4.22 (a) presenta la dependencia angular de $T_{c2}^{50\%}$ (T_{c2} a mitad de la transición) de la muestra *FeSe039b* a 14 T. Los valores de $T_{c2}^{50\%}$ fueron obtenidos a partir de mediciones de ρ en función de T para distintas posiciones angulares, como las presentadas en la Fig. 4.22 (b). Debido a que en el estado normal las muestras presentan magnetorresistencia, para una correcta determinación de la temperatura crítica fue necesario descontar la mencionada contribución. En este caso, vemos que la dependencia angular de $T_{c2} = T_{c2}(H)$ es complementaria a la de la disipación con $T = 14$ K y $\mu_0 H = 6$ T (Fig. 4.22 (c)); es decir, un máximo en T_{c2} corresponde a un mínimo de resistividad. La curva continua de la Fig. 4.22 (a) corresponde al caso anisotrópico con $\gamma = 2$. En términos generales, resulta una buena aproximación. Sin embargo, para poder determinar γ a partir de un ajuste sería necesario contar con una densidad de puntos experimentales mayor.

4.4. Conclusiones

El detallado análisis de la influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de β -FeSe, refleja la gran susceptibilidad de los sistemas basados en β -FeSe a modificarse debido a distintos tipos de perturbaciones. A partir de la evolución asociada al cambio de espesor, pudimos estudiar el *crossover* superconductor-aislante e investigar el origen del comportamiento aislante en muestras epitaxiales. Por otro lado, estudiamos la influencia del desorden asociado a una morfología texturada sobre algunas propiedades

de transporte atribuidas a detalles sutiles de la estructura electrónica de un material de vanguardia como el β -FeSe.

Encontramos que, concomitante al *crossover* superconductor-aislante, existe una compleja evolución estructural y morfológica. Dentro de un esquema de crecimiento tipo Volmer-Weber, las islas iniciales están caracterizadas por una naturaleza epitaxial. Al aumentar el espesor nominal, la tensión relaja emergiendo un régimen texturado. Por lo tanto, para que el mecanismo de conducción macroscópico refleje la naturaleza semimetálica y superconductora del β -FeSe, la percolación de granos es condición necesaria.

Sin embargo, la condición de percolación no es suficiente para explicar el comportamiento aislante en todos los casos *per se*. En este sentido, las muestras epitaxiales son un contraejemplo fundamental. Dilucidar el origen de esta fenomenología general, independiente del método de fabricación, es esencial para obtener una comprensión integral del sistema. A partir de una exhaustiva evaluación de la influencia de posibles cambios estequiométricos y/o estructurales, encontramos que existe una correlación entre la distorsión estructural y el mecanismo de conducción. De todas las posibles causas evaluadas, un origen estructural emerge como una hipótesis válida. Es plausible que la deformación de la red cristalina produzca cambios significativos en la estructura electrónica.

En el límite de *films* gruesos texturados con propiedades superconductoras óptimas, las muestras nos permitieron determinar el grado de influencia de un desorden intermedio sobre las propiedades de transporte, tanto en el estado normal como en el superconductor. Observamos algunas de las propiedades atribuidas a características sutiles de la estructura electrónica del β -FeSe, como por ejemplo el carácter semimetálico y los cambios en la resistividad y la Magnetorresistencia transversal concomitantes con la inversión de signo del coeficiente Hall. Notablemente, algunas de estas propiedades sólo han sido reportadas en muestras de muy buena calidad. Vemos que estos comportamientos, consecuencia de la existencia de múltiples bandas, resultan ser robustos frente al tipo de desorden presente en los *films*. Por otro lado, no observamos otros tipos de indicios como un efecto Hall no lineal. El carácter multibanda también se manifiesta en las propiedades superconductoras, por ejemplo en una anisotropía dependiente de temperatura. El grado de desorden se refleja en una anisotropía intermedia entre muestras *bulk* monocristalinas con y sin mezclas de fases.

Capítulo 5

Hacia el desarrollo de heteroestructuras basadas en β -FeSe

El objetivo general planteado para este trabajo fue la investigación experimental de las propiedades físicas de sistemas mesoestructurados basados en calcogenuros de Fe. En los capítulos previos se presentó un detallado estudio sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de β -FeSe crecidas. Estas capas de β -FeSe pueden cumplir el rol de piezas básicas para la construcción de heteroestructuras más complejas como bicapas, multicapas y, en última instancia, superredes. El desarrollo de heteroestructuras artificiales de este tipo permitirá investigar efectos de superficie y tratar de inducir nuevos fenómenos físicos. En este capítulo final de resultados, presentamos las diferentes estrategias aplicadas con el fin de fabricar este tipo de materiales artificiales y los resultados experimentales obtenidos.

5.1. Descripción general

Existen numerosos ejemplos de fenómenos estimulantes inducidos gracias a la ingeniería de heteroestructuras artificiales. Dos ejemplos particulares son los pozos cuánticos semiconductores y los efectos de proximidad en superredes SC/F (material superconductor/material ferromagnético). En particular, existen varias razones de peso para considerar que multicapas y superredes basadas en β -FeSe podrían exhibir comportamientos físicos interesantes. Por un lado, en el límite de capas ultradelgadas (1 u.c.), en la interfase FeSe/STO se encuentra superconductividad de alta temperatura crítica [28, 29]. Desde el punto de vista teórico, estos reportes han motivado a algunos autores a sugerir que las superredes de FeSe/STO podrían ser una ruta hacia superconductividad de alta temperatura crítica en un límite macroscópico [114–116]. Sin embargo,

hasta la fecha no hay reportes experimentales sobre heteroestructuras de este tipo. Por otro lado, intercalando las capas de Se-Fe-Se con capas constituidas por otros elementos se han inducido aumentos significativos en la T_c , como por ejemplo en los compuestos *bulk* $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ [26] y $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [27]. Además, ya vimos que es un material cuyas propiedades son muy susceptibles a ser modificadas.

En un reciente trabajo de revisión [117], se ha resaltado que solo existen dos reportes de superredes basadas en FeSC (*Iron-based superconductors*). Por un lado, Lee et al. fabricaron exitosamente superredes basadas en BaFe_2As_2 dopado con Co: $(\text{STO}_{1.2\text{nm}}/\text{Co-doped Ba122}_{13\text{nm}}) \times 24$ y $(\text{O-Ba-122}_{3\text{nm}}/\text{Co-doped Ba122}_{13\text{nm}}) \times 24$ [118]. Estas muestras permitieron a los autores combinar distintos tipos de centros de anclaje, logrando aumentar considerablemente la corriente crítica, $J_c = J_c(\theta)$. Por otro lado, Nabeshima et al. fabricaron superredes superconductoras de $(\text{FeSe}_m/\text{FeTe}_n) \times 12, 18$ y 25 de un espesor total de $t \sim 100\text{ nm}$ [119] con indicios de interdifusión de Se y Te en las interfaces. La relevancia de este reporte es que presenta un indicio macroscópico del estado superconductor ($\rho \cong 0$) en muestras constituidas por capas de β -FeSe de pocas celdas unidad. Además existe un aumento de T_c , aunque éste puede ser una consecuencia de la interdifusión.

Para poder usar β -FeSe en la construcción de heteroestructuras complejas, es necesario contar con capas de β -FeSe epitaxiales, delgadas, muy poco rugosas y con buenas propiedades superconductoras, además de entender los efectos de interfase. Dada la limitación impuesta por la técnica de fabricación disponible, abordamos diferentes estrategias con el fin de acercarnos al objetivo planteado:

1. *Estrategia I*: Intentar mejorar las propiedades morfológicas de las muestras superconductoras previamente descritas (ver Sección 5.2).
2. *Estrategia II*: Tratar de inducir superconductividad en las muestras delgadas aislantes con propiedades estructurales óptimas (ver Sección 5.3).
3. *Estrategia III*: Estudiar efectos de interfase entre el β -FeSe y otros materiales que sean candidatos a formar parte de las heteroestructuras complejas (ver Secciones 5.4 y 5.5).
4. *Estrategia IV*: Empleando las mejores condiciones de crecimiento posibles, intentar fabricar heteroestructuras complejas como superredes y posteriormente evaluar las propiedades de las mismas (ver Sección 5.6).

Los resultados presentados en los capítulos previos, reflejan la naturaleza mesoestructurada de las muestras superconductoras obtenidas. Una estrategia posible para mejorar las propiedades morfológicas de las muestras es seguir explorando las variables

de crecimiento. Otra alternativa es estudiar la influencia de algún proceso físico posterior al crecimiento, como por ejemplo procesos de recocido o *annealing*. En la Sección 5.2 resumimos los resultados obtenidos realizando recocidos en atmósfera controlada.

Como estrategia para inducir superconductividad en las muestras delgadas epitaxiales estudiamos los efectos de modificar la densidad de portadores de carga. Como motivación podemos mencionar el efecto del dopaje electrónico representado en el diagrama de fases de la Fig. 1.4 (d). En la Sección 5.3 presentaremos resultados de la implantación de iones de Li^+ con el fin de modificar la conductividad de las muestras aislantes.

En relación a los efectos de superficie, estudiaremos las interfases $\text{FeSe}/\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ (Sección 5.4) y $\text{FeSe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Sección 5.5). Finalmente, en la última Sección, presentaremos resultados preliminares sobre la fabricación de superredes de FeSe/STO .

5.2. Estrategia I: Recocidos en atmósfera controlada

Como mencionamos, una estrategia posible para intentar mejorar las propiedades morfológicas de las muestras superconductoras es estudiar la influencia de algún proceso físico posterior al crecimiento. En esta Sección describiremos los protocolos ensayados de recocido o *annealing* en atmósfera controlada. La hipótesis de trabajo es que aumentar la temperatura puede favorecer una recristalización más ordenada, que implique una mejora en las propiedades superconductoras. Esta técnica es comúnmente aplicada en películas delgadas [64]. A continuación describiremos las pruebas realizadas, tanto *in situ* como *ex situ*.

5.2.1. Recocidos *ex situ*

Una primera alternativa es realizar un tratamiento térmico *ex situ*; i.e. fuera de la cámara de *sputtering*. En general, como consecuencia de este proceso pueden existir cambios en la composición de las muestras. En particular, si existen diferencias significativas entre las volatilidades de los elementos químicos presentes en las muestras, un inconveniente usual es la evaporación del elemento más volátil. Una estrategia posible para evitar este efecto es fijar las presiones parciales recociendo simultáneamente una muestra estequiométrica *bulk* [120]. En el caso particular de películas delgadas de superconductores basados en Fe, un antecedente previo es un trabajo de Yoshimoto et al. [121]. En el mencionado artículo, se presenta un estudio comparativo del efecto del recocido de películas delgadas amorfas de $\text{Fe}(\text{Te}_{0.65}\text{S}_{0.16})$ encapsuladas en vacío, con polvos de Te:S y con una pastilla sinterizada de $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$. En el último caso,

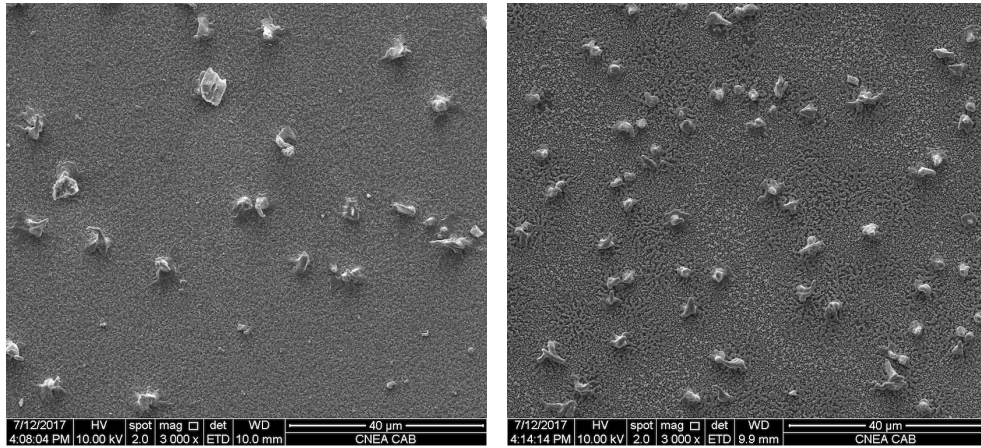


Figura 5.1: Caracterización morfológica de *films* de FeSe posteriormente al recocido *in situ*. Imágenes SEM de muestras fabricadas a $T_s = 360^\circ\text{C}$ por 30 min y posteriormente sometidas a un *annealing* a 530°C por media hora dentro de la cámara de *sputtering*. La imagen de la izquierda corresponde a una muestra fabricada sobre MgO, mientras que la de la derecha corresponde a una crecida sobre Si.

reportan una cristalización con orientación preferencial. Sin embargo, para períodos largos, a pesar de mejorar la composición, observan un deterioro de la cristalinidad de las muestras.

Se realizó una serie de recocidos *ex situ* empleando muestras granulares de las *Series 2-I* y *2-II* crecidas a 500°C . Algunas de estas muestras, antes del recocido, presentan indicios de superconductividad. Se usó como “referencia química” monocristales *bulk* de Fe_{1-x}Se . Dada la volatilidad del Se y la tendencia de los *films* a formar óxidos, es crucial controlar la atmósfera del *annealing*. Cada conjunto (*film+monocristal*) fue envuelto con láminas de Ta y posteriormente encapsulado en ampollas de cuarzo. Para evitar la presencia de oxígeno, las ampollas fueron selladas en atmósfera de Ar. Un primer recocido se realizó a 360°C durante 60 min, mientras que se ensayó también un segundo proceso a 445°C . En términos generales, se observa una tendencia a la segregación de zonas con diferentes composiciones. La caracterización mediante mediciones de magnetización no reveló cambios significativos de la T_c o del volumen superconductor en las muestras superconductoras, como tampoco la inducción de superconductividad en las muestras aislantes.

5.2.2. Recocidos *in situ*

Un proceso alternativo de recocido puede ser llevado a cabo dentro de la cámara misma de *sputtering*. En este caso, se evita exponer al *film* a una atmósfera rica en oxígeno. Con el fin de probar si es posible inducir de este modo algún tipo de mejora, se fabricó un conjunto de muestras de β -FeSe a $T_s = 360^\circ\text{C}$ por 30 min sobre STO, MgO y Si. Estas condiciones corresponden, en los casos de STO y MgO, a muestras

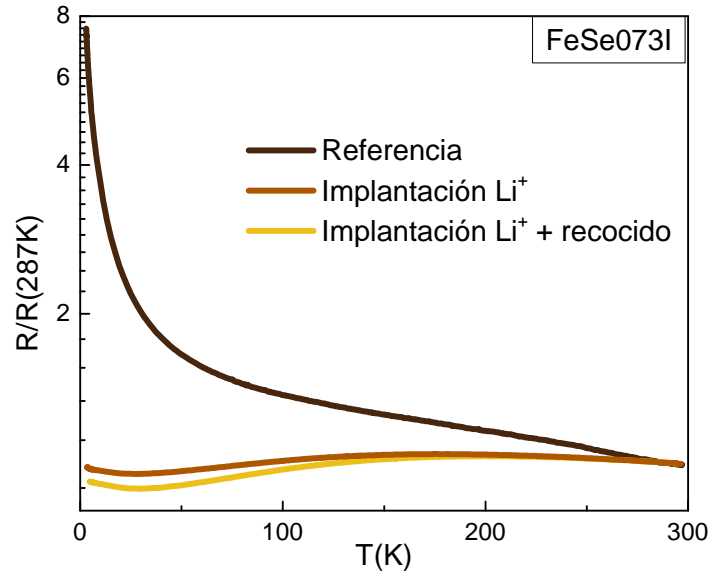


Figura 5.2: Efecto de la implantación de iones de Li^+ en la resistividad eléctrica del *film* epitaxial aislante $\text{FeSe}_{0.73}\text{I}$. Se compara la resistencia normalizada, $R/R(287\text{K})$, luego de la implantación de iones de Li^+ y del posterior recocido a 100°C por 2 horas. Los datos de referencia corresponden a $\text{FeSe}_{0.50}\text{b}$.

texturadas con transiciones superconductoras. Sin extraer las muestras de la cámara, se aumentó la temperatura hasta 530°C , manteniendo dicha temperatura por media hora. En la *Fig. 5.1* se presentan, como ejemplo, micrografías SEM de muestras obtenidas de este modo. En todos los casos se observan claras inhomogeneidades además de una distribución de *clusters* verticales caracterizados por una concentración alta de Fe.

Por lo tanto, los procesos de recocidos *ex situ* e *in situ* ensayados no condujeron a mejoras significativas de la morfología de las muestras. Además, en general, provocan la segregación de regiones con diferentes composiciones. Estos resultados concuerdan con algunos reportes previos. Por ejemplo, como consecuencia de un recocido *ex situ* de *films* de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ fabricados por *sputtering* se reportan mejoras en las propiedades superconductoras acompañadas de un incremento de la inhomogeneidad [54]. Por supuesto, es posible que las condiciones elegidas para realizar los procesos de recocido no sean las apropiadas. De todos modos, nuestros resultados son consistentes con la experiencia general de que las propiedades de películas delgadas de $\beta\text{-FeSe}$ son susceptibles a degradarse y difíciles de controlar.

5.3. Estrategia II: Implantación con iones de Li^+

La presencia de átomos alcalinos o alcalinotérreos puede generar aumentos significativos en la densidad de portadores de carga en *films* de $\beta\text{-FeSe}$. Por ejemplo, en *films* dopados con Mg dicho aumento conduce a una mejora de las propiedades superconductoras [122]. Incluso, se ha reportado que el depositar átomos de K sobre la

superficie de muestras aislantes puede inducir superconductividad [123]. Por lo tanto, resulta atractivo probar si es posible inducir cambios en la resistividad de muestras como *FeSe050b* empleando átomos alcalinos o alcalinotérreos.

Una estrategia posible es probar la implantación de iones de Li^+ a temperatura ambiente, ya que es una técnica empleada para aumentar significativamente la conductividad de muestras aislantes [124]. Para ello, es necesario fabricar muestras aislantes, caracterizarlas para verificar su calidad, someterlas al proceso de implantación y finalmente medir las propiedades de las muestras. Todo este proceso debe realizarse en una ventana de tiempo en la que la degradación natural de las mismas no sea significativa, lo que implica un gran desafío. A continuación mostraremos como ejemplo algunos resultados de transporte prometedores. En primer lugar, la *Fig. 5.2* presenta los resultados correspondientes a la película delgada denominada *FeSe073I*, fabricada a $T_s = 360^\circ\text{C}$ sobre STO. Luego de una primera implantación de iones de Li^+ , con una energía de 26 keV y una fluencia de $5 \times 10^{12} \text{part}/\text{cm}^2$, se observan cambios significativos en la dependencia en temperatura de la resistencia normalizada¹. La curva de referencia corresponde a los datos de la muestra *FeSe050b*, fabricada bajo las mismas condiciones que *FeSe073I*. Se suprime notablemente el carácter aislante e incluso en el rango de $[25, 180] \text{K}$ la resistividad es creciente con temperatura. Con la intención de favorecer una distribución homogénea de Li, se realizó un proceso de recocido a 100°C por 2 horas. Como consecuencia, se observó una ligera mejora en el transporte eléctrico.

El segundo ejemplo, se presenta en la *Fig. 5.3*. En este caso, se estudia el efecto de una dosis mayor (fluencia de $2 \times 10^{13} \text{part}/\text{cm}^2$ y $E = 26 \text{keV}$) sobre una muestra mucho más aislante, denominada *FeSe071A*. La dependencia en temperatura de la muestra de referencia, fabricada simultáneamente a *FeSe071A*, se muestra en la *Fig. 5.3 (b)*. Como consecuencia de la implantación se observa un cambio significativo tanto en la funcionalidad (ver *Fig. 5.3 (a)*) como en el orden de magnitud de la resistencia (ver *Fig. 5.3 (c)*). Luego de un posterior recocido a 200°C por 20 min, el mencionado efecto es aún mayor.

En resumen, vemos que existen indicios claros de que la implantación de iones de Li^+ es una estrategia apropiada para modificar el mecanismo de conducción en muestras epitaxiales aislantes de β -FeSe. Por lo tanto, surge como una táctica viable para, eventualmente, con dosis mayores, inducir superconductividad. Sin embargo, resaltamos que es necesario aumentar el grado de reproducibilidad de los resultados obtenidos. Solo observamos efectos positivos en aproximadamente el 50 % de los experimentos realizados. Algunos de los inconvenientes encontrados son casos de daño estructural e incluso claras evidencias de inhomogeneidades, con zonas conductoras coexistiendo con otras

¹El proceso de implantación fue realizado gracias a la colaboración del Dr. N. Haberkorn, el Dr. P. Pérez y el Dr. S. Suárez del CAB.

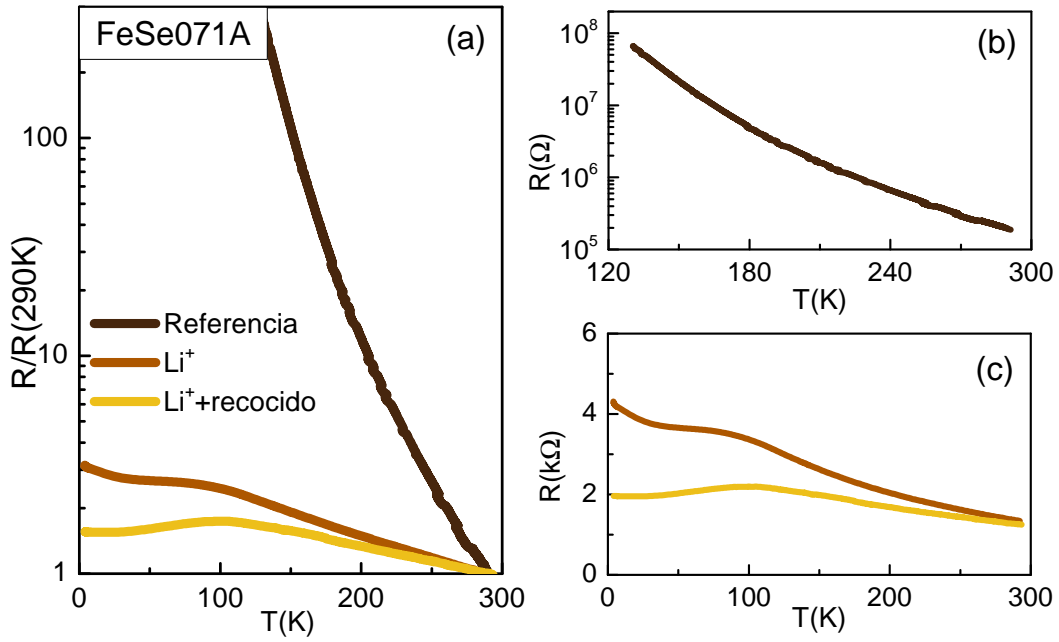


Figura 5.3: Efecto de la implantación de iones de Li^+ y el recocido sobre la resistencia eléctrica del *film* epitaxial aislante $\text{FeSe}_{0.71}\text{A}$. (a) Resistencia normalizada, $R/R(290\text{ K})$, en función de la temperatura de la muestra $\text{FeSe}_{0.71}\text{A}$ luego de la implantación de iones de Li^+ y de una muestra de referencia fabricada simultáneamente. Posteriormente a la segunda implantación se realizó un recocido a 200°C por 20 min. (b) Resistencia de muestra de referencia. (c) Resistencia de $\text{FeSe}_{0.71}\text{A}$ luego de la implantación y del proceso de recocido.

muy aislantes después de irradiar. En este sentido, definir previamente la geometría de la muestra por litografía, y por ende la zona a irradiar, podría ser útil. Adicionalmente, es necesario discernir los efectos propios de la irradiación de los del recocido. Por lo tanto, para capitalizar los claros indicios obtenidos, el paso siguiente es fabricar nuevamente muestras aislantes, realizar litografía, caracterizar las muestras, irradiarlas inmediatamente y luego caracterizarlas nuevamente. Todos estos procesos deben ser realizados rápidamente para evitar la degradación de las muestras. Este trabajo excede a esta tesis.

5.4. Estrategia III:

(a) Estudio de la interfase FeSe/Fe_{1+δ}Te

El FeTe es un candidato natural para estudiar efectos de interfase en heteroestructuras basadas en FeSe. Por un lado, es considerado el compuesto padre. Por otro lado, el *lattice mismatch* ($\Delta a/a \sim 1,47\%$) es menor que el de los sustratos aislantes. Además, ha sido empleado como capa protectora en varios de los experimentos en los que se reportan grandes aumentos de la T_c en monocapas de FeSe. Si bien, probablemente, la interfase FeSe/STO juegue un rol principal, es importante entender la influencia sobre el FeSe de una capa de FeTe adyacente. Como antecedentes vimos que existen

reportes de superredes superconductoras de $(\text{FeSe}_m/\text{FeTe}_n) \times N$ de un espesor total de $t \sim 100$ nm [119] con indicios de interdifusión de Se/Te en las interfaces.

El interés en estudiar la interfase $\text{FeSe}/\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ podría ser canalizado experimentalmente por dos vías: fabricando capas de FeSe y FeTe por *sputtering*, o depositando FeSe sobre un monocristal de FeTe obtenido por otro método. Una ventaja de la segunda propuesta es que posibilita la caracterización del FeTe antes de crecer la capa de FeSe. Sin embargo, se vislumbran algunos desafíos experimentales. Por un lado, es razonable esperar que en la interfase sean relevantes procesos difusivos. Por otro lado, la temperatura de crecimiento óptima para el *film* puede ser relativamente alta, lo que puede inducir una degradación del cristal de FeTe o que en la atmósfera donde se forma el plasma exista una concentración no nula de Te.

En la Sección 2.1.2 mencionamos que, durante el proceso de fabricación del blanco *FeTe#2* se obtuvieron monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$. Esto permitió explorar la posibilidad de que dichos cristales puedan cumplir el rol de sustratos para crecer sobre ellos películas delgadas de FeSe. A continuación presentamos la caracterización de los monocristales de FeTe y posteriormente mostraremos los resultados de los *films* $\text{FeSe}/\text{FeTe}_{\text{bulk}}$.

5.4.1. Monocristales *bulk* de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$

El $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ se caracteriza por poseer a temperatura ambiente una estructura tetragonal. A bajas temperaturas, $T < 70$ K, experimenta una transición estructural-magnética: la estructura evoluciona a una monoclinica, mientras que emerge un orden antiferromagnético (AF) bicolineal [125]. En este estado AF exótico, la red cuadrada de átomos de Fe en el plano está constituida por pares de cadenas diagonales ferromagnéticas acopladas antiferromagnéticamente con los pares adyacentes [126]. En el caso de existir exceso de Fe ($\delta > 0$), éste usualmente ocupa sitios intersticiales de las capas de Te. El orden magnético por debajo de la transición es conmensurado si $0 < \delta < 0,1$, mientras que si $\delta > 0,1$ es inconmensurado. La transición se manifiesta, por ejemplo, en saltos en la magnetización y resistividad, los cuales son más abruptos si el orden magnético es conmensurado [127].

En las *Figs.* 5.4 (a) y (b), se presentan micrografías representativas de los cristales obtenidos. En las mismas se puede observar la característica morfología laminar (a) y la presencia de terrazas (b). El análisis por difracción de rayos X de un cristal de geometría regular revela la naturaleza monocristalina caracterizada por una estructura tetragonal con $a = 3,828$ Å y $c = 6,266$ Å. Por otro lado, el análisis de espectroscopía determinó que en todos los casos existe exceso de Fe respecto a la relación estequiométrica. Las composiciones de dos muestras particulares, obtenidas a partir de la corrección ZAF, son: $\text{Fe}_{1,075}\text{Te}$ y $\text{Fe}_{1,098}\text{Te}$. En las mediciones de magnetización en función de temperatura ZFC y FC se observa una caída asociada al orden AF a $T \sim 68$ K (*Fig.* 5.4 (c)),

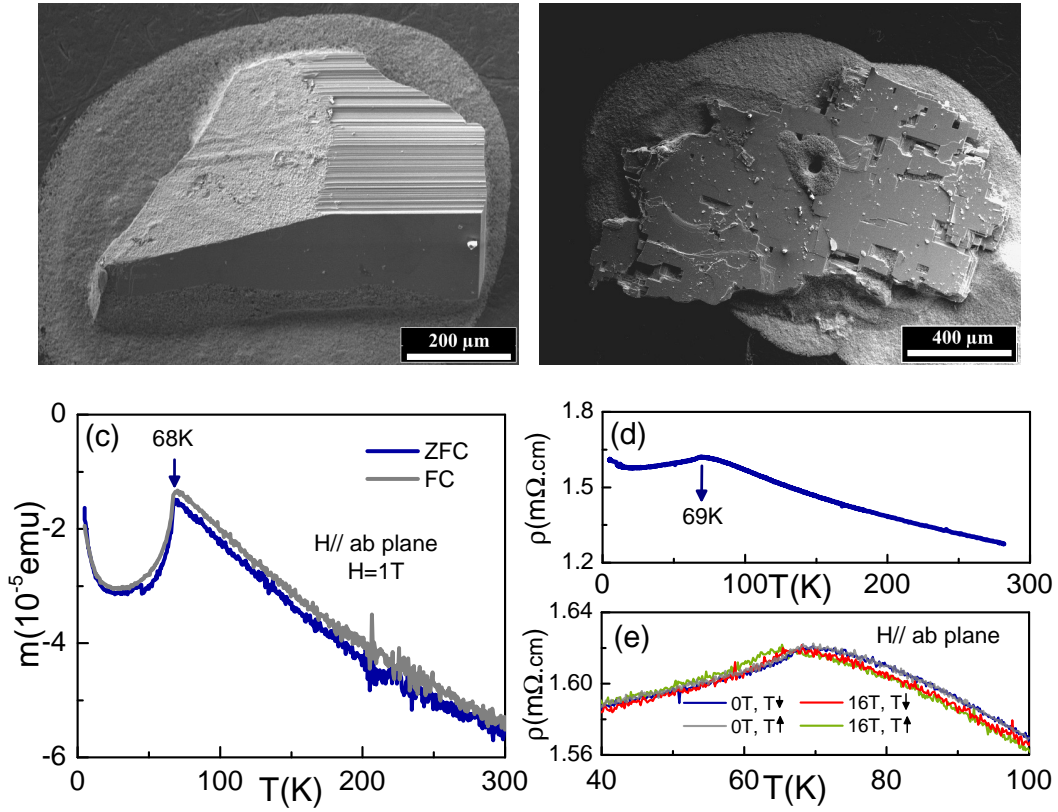


Figura 5.4: Caracterización de monocristales de Fe_{1+δ}Te. (a) y (b) Imágenes SEM de dos muestras. (c) Magnetización en función de la temperatura siguiendo los protocolos ZFC y FC. El campo magnético de 1 T es paralelo al plano *ab* del monocristal. (d) Resistividad en función de la temperatura en el rango de [2, 270] K. (e) Resistividad en función de la temperatura con $\mu_0 H = 0$ y 16 T en las ramas de calentamiento y enfriamiento.

mientras que a $T \sim 69$ K se observa un quiebre en la medición de $\rho = \rho(T)$ (Fig. 5.4 (d)). En ambos casos el cambio no es abrupto, lo que implica que se encuentran en el régimen incommensurado. Características importantes se revelan al aplicar campo magnético en las mediciones de resistividad, como se ve en la Fig. 5.4 (e). Solo se observa histéresis, entre curvas de calentamiento y enfriamiento, en el caso de 16 T. Por otro lado, con campo magnético, el máximo de resistividad se corre a temperaturas menores. Por último, los resultados parecerían indicar que hay magnetorresistencia negativa por arriba de la transición. Este tipo de información es relevante si luego se pretenden medir las propiedades de la futura capa de FeSe.

Por lo tanto, estos monocristales parecen ser un buen sustrato para crecer FeSe sobre ellos: el *lattice mismatch* resulta ser $\Delta a/a \sim 1,38\%$, mientras que las superficies son bastante planas. Por otro lado, a $T \sim 70$ K tienen una distorsión estructural-magnética que puede ser un *constraint* interesante sobre la fase nemática.

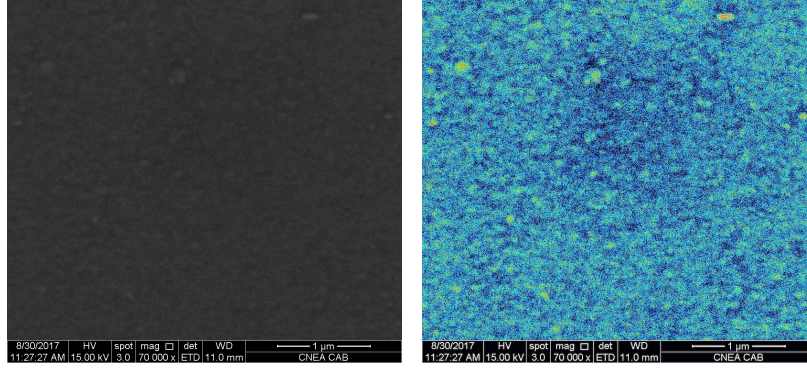


Figura 5.5: Imagen SEM de alta magnificación de la superficie de un *film* FeSe/FeTe_{bulk} (FeSe080): (a) imagen cruda y (b) imagen procesada en la que el brillo y el contraste fueron mejorados y la escala de intensidades fue convertida a una de pseudocolor (LUTs).

5.4.2. Películas delgadas de β -FeSe sobre monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$

Se depositaron capas de β -FeSe por *Sputtering* empleando monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ como sustrato. Se probaron diferentes estrategias en relación a la temperatura de sustrato:

- Temperatura de sustrato alta, $T_s = 530^\circ\text{C}$, ya que corresponde a la condición conocida de optimización de las propiedades superconductoras del FeSe. Por otro lado, según el diagrama de fase de Okamoto et al. [128], la fase tetragonal del $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ es estable hasta 844°C . Por lo tanto, a $T_s = 530^\circ\text{C}$ no se esperan cambios de fases en los monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$.
- Temperatura de sustrato intermedia, $T_s = 360^\circ\text{C}$, ya que corresponde a la condición donde encontramos una naturaleza epitaxial y podría disminuir los efectos de interdifusión y degradación.
- Temperatura de sustrato baja, $T_s = 25^\circ\text{C}$.

En los casos de baja y alta temperatura de sustrato, los resultados obtenidos descartan que dichas condiciones sean adecuadas. Con $T_s = 530^\circ\text{C}$ se observó una degradación significativa de la superficie, la cual desarrolló una morfología porosa, mientras que a temperatura ambiente no se detectó la formación de FeSe.

Por otro lado, se obtuvieron resultados prometedores para *films* de FeSe/FeTe_{bulk} fabricados con una temperatura de sustrato intermedia. A continuación discutiremos los resultados obtenidos con tres tiempos de crecimiento: (a) $\tau = 8$, (b) $\tau = 30$ y (c) $\tau = 45$ min. Estos tiempos corresponden, en el caso de que el sustrato fuera STO, a $t \sim 90$, 400 y 600 nm. Se denominan a estas muestras *FeSe080*, *FeSe081* y *FeSe084*. La *Fig. 5.5 (a)* presenta una imagen SEM de alta magnificación en foco de la superficie

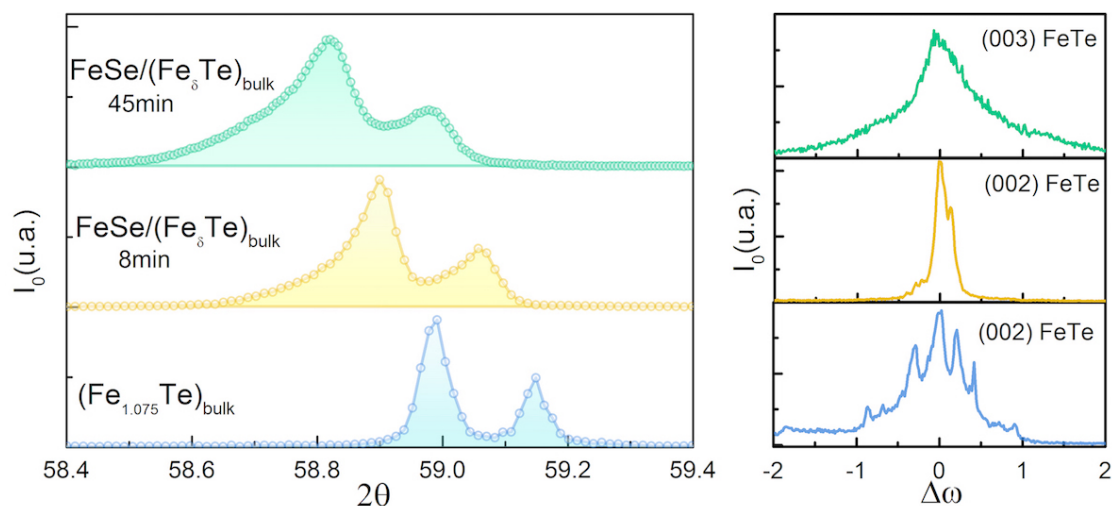


Figura 5.6: Caracterización estructural de *films* FeSe/FeTe_{bulk}. (izquierda) Detalle de los barridos $\theta - 2\theta$ en el rango del pico (004) del FeTe de las siguientes muestras: (i) monocristal de Fe_{1,075}Te, (ii) *film* FeSe/FeTe_{bulk} crecido por 8 min (*FeSe080*), (iii) *film* FeSe/FeTe_{bulk} crecido por 45 min (*FeSe084*). (derecha) Curvas de hamacado correspondientes a los picos (002) (i y ii) y (003) (iii) del FeTe.

de la muestra *FeSe080*, en la que se aprecia una superficie levemente rugosa. Con la intención de resaltar las inhomogeneidades observadas, la misma micrografía puede ser procesada transformando la escala de grises en una de pseudocolor (LUTs), además de modificar el brillo y el contraste. La Fig. 5.5 (b) corresponde a la imagen modificada, donde se distingue claramente una distribución de cúmulos. Un aspecto notable es que no se observa la estructura de granos tetragonales típicos de los *films* fabricados sobre sustratos aislantes como STO, MgO o Si. El cambio en la dinámica de crecimiento podría estar relacionado a una conductividad térmica mayor y/o a procesos difusivos. El análisis de EDS realizado prueba que efectivamente se ha depositado Se en las muestras y que el contenido de Se total es mayor en el caso de mayor tiempo de crecimiento. Sin embargo, determinar o incluso estimar la composición de cada capa es muy difícil; sería necesario proponer un modelo y ajustar resultados experimentales cuidadosamente medidos.

La caracterización estructural de las muestras permite estudiar si existe algún cambio en el FeTe debido a la presencia de una capa superior de FeSe y/o al proceso empleado para depositar dicha capa. La Fig. 5.6 presenta resultados de difracción de rayos X enfocados en la estructura del FeTe. En primer lugar se presenta la evolución del pico (004) del FeTe con el tiempo de crecimiento del *film* (Fig. 5.6, panel de la izquierda). En este rango no se espera observar picos asociados a la estructura tetragonal del FeSe ya que el pico (003) se encuentra en $2\theta \sim 49,5^\circ$, mientras que el (004) corresponde a $2\theta \sim 67,9^\circ$. Respecto al *bulk* prístino, se observa un corrimiento a ángulos menores del pico (004) del FeTe en función del tiempo de crecimiento del *film*. Esto indica un aumento del parámetro de red c del 0,14 y 0,27 %, respectivamente. Dado que

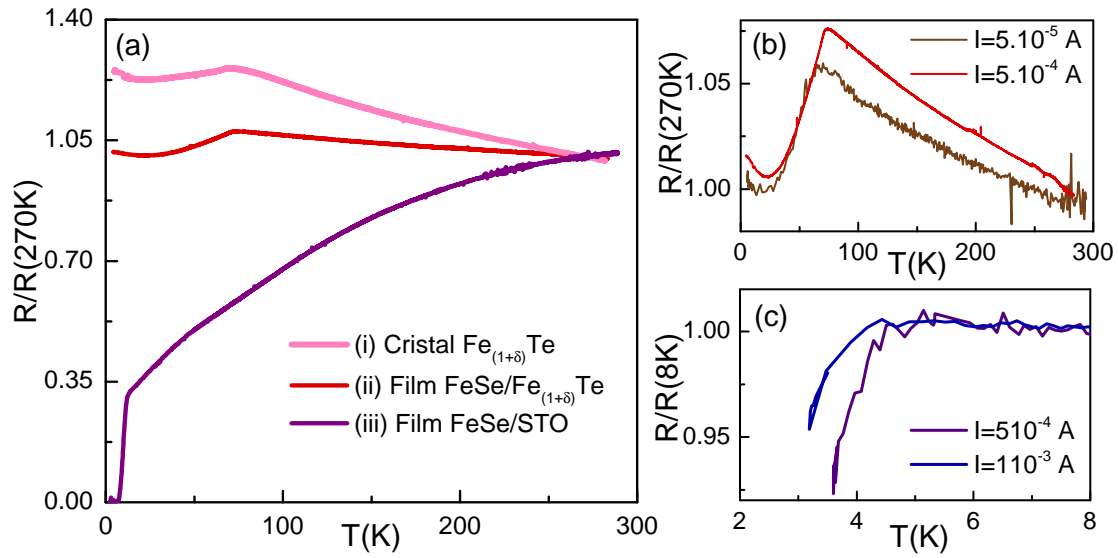


Figura 5.7: Propiedades de transporte de *films* $FeSe/FeTe_{bulk}$ ($FeSe080$ y $FeSe081$). (a) Resistencia normalizada del *film* $FeSe080$. Se compara con el monocristal macroscópico $Fe_{1.075}Te$ y el *film* $FeSe/STO$ $FeSe028$. (b) Curvas de resistencia normalizada del *film* $FeSe080$ con diferentes corrientes aplicadas, tanto subiendo como bajando la temperatura. (c) Resistencia normalizada del *film* $FeSe081$ a bajas temperaturas. Se emplearon dos valores de corriente aplicada.

la sustitución de Se por Te debería producir una disminución del eje c , interpretamos este aumento como consecuencia de la intercalación de átomos entre las capas de $FeTe$. Además del aumento del parámetro de red se observa un ensanchamiento de los picos, tanto en los barridos $\theta - 2\theta$ como en los ω (Fig. 5.6, panel de la derecha), que indica una degradación estructural. Por lo tanto, vemos que el proceso de crecer una capa de $FeSe$ a $T_s = 360^\circ C$ sobre los monocristales de $Fe_{1+\delta}Te$ afecta las propiedades de los mismos. Por otro lado, un punto crucial sería verificar efectivamente que la estructura de la capa depositada corresponde a la del β - $FeSe$. Si bien observamos algunos indicios de difracción asociados a dicha estructura, es necesario realizar un estudio más detallado. En este caso, es clara la dificultad asociada al experimento ya que no se espera que la intensidad asociada a un pico de una capa de espesor nanométrico con una superficie de $\sim 500 \times 500 \mu m^2$ sea muy grande, especialmente si no es óptimo el grado de coherencia estructural.

Finalmente, mostramos resultados de mediciones de transporte eléctrico de *films* en $FeSe/FeTe_{bulk}$. Intrínsecamente, la interpretación de este tipo de mediciones de resistividad presenta cierto grado de dificultad. La resistividad del $FeTe$, del orden de $\sim 1 m\Omega.cm$, es lo suficientemente baja como para que no sea razonable despreciar la conducción por el monocristal. Además, el cristal de $FeTe$ posee un espesor mucho mayor. Si bien son relativamente comunes los reportes de fabricación de *films* sobre sustratos conductores, usualmente no se explicita cómo se deconvoluciona la resistencia del *film* a partir de los resultados experimentales. En términos generales, puede existir una distribución de líneas de corriente complicada por lo que no es trivial la elección

de la corriente a aplicar. Hechas estas salvedades, presentaremos los resultados obtenidos y los discutiremos a un nivel cualitativo. La resistencia normalizada del *film* de FeSe/FeTe_{bulk} identificado como *FeSe080* se presenta en la *Fig. 5.7 (a)*. Se incluyen además las curvas correspondientes a un monocristal macroscópico de Fe_{1+δ}Te y al *film* de FeSe/STO denominado *FeSe028*. Comparativamente, la curva $R/R(270\text{ K})$ de *FeSe080* presenta un comportamiento intermedio, con una funcionalidad más parecida a la del cristal de Fe_{1+δ}Te. Observamos además un comportamiento no trivial en función de la corriente aplicada. En la *Fig. 5.7 (b)* se ve que con una corriente un orden de magnitud menor, $I = 5 \times 10^{-5}\text{ A}$, la resistividad normalizada es un poco menor. Adicionalmente, en estas mediciones se observó histéresis según el sentido de la rampa de temperatura. Estos resultados sugieren que la contribución más significativa a la resistencia total proviene del FeTe.

Un resultado importante se encuentra al medir una muestra con un mayor contenido de Se (*Fig. 5.7 (c)*). En este caso se observa a bajas temperaturas una caída del 5 % de la resistencia que puede ser un indicio de superconductividad. En este caso, también existe una dependencia con la intensidad de la corriente aplicada. De forma simplificada, la disminución en la resistividad total y el *onset* de superconductividad podría deberse a la formación de FeSe_xTe_(1-x) (debido a la sustitución de Te por Se), a un gradiente en el dopaje, y/o a la formación de una capa de FeSe. Dado que la caracterización estructural sugiere que no hay una sustitución de Se por Te significativa, asociamos el indicio de SC principalmente a la formación de FeSe.

En resumen, el Fe_{1+δ}Te monocristalino posee ciertas características que lo destaca como un sustrato adecuado para fabricar películas delgadas de FeSe: un menor *lattice mismatch*, una superficie plana y una transición estructural-magnética que podría hacer las veces de perturbación sobre la fase nemática del FeSe. Sin embargo, existen ciertos desafíos como la interdifusión, la modificación del cristal de FeTe debido al proceso de crecimiento, y el hecho de que no sean aislantes. La correlación de los resultados de espectroscopía, difracción y transporte de las muestras FeSe/FeTe_{bulk} fabricadas sugiere que se ha depositado, al menos parcialmente, FeSe sobre FeTe. De esta manera hemos encontrado indicios de superconductividad. Para avanzar en la optimización de las propiedades, se podrían probar temperaturas de sustrato un poco más bajas o mayores potencias. Otra alternativa complementaria que hemos explorado, pero no presentamos en esta tesis, es la fabricación de películas delgadas por *Sputtering* de FeTe. Al igual que en el caso del FeSe son necesarias numerosas pruebas con el fin de optimizar las propiedades. De avanzar con tal objetivo, eventualmente, se podrían fabricar *in situ* bicapas y superredes de FeSe/FeTe.

5.5. Estrategia III:

(b) Estudio de la interfase FeSe/Fe₃O₄

La magnetita (Fe₃O₄) es otro material que puede ser considerado, por diversas razones, como apropiado para formar parte de heteroestructuras complejas basadas en β -FeSe. Por un lado, es un material magnético, lo que permitiría estudiar efectos de competición y/o de proximidad. Por otro lado, es una de las fases espurias usualmente presentes en muestras de FeSe. Incluso, se ha reportado que la presencia en *films* de FeSe de nanopartículas de Fe₃O₄ embebidas mejoran la cristalinidad y la temperatura crítica del *film* [129]. A $T \sim 130$ K el Fe₃O₄ exhibe una intrigante transición estructural acompañada por anomalías en las propiedades de transporte, mecánicas y magnéticas (Transición de Verwey) [130, 131]. Esta transición también podría hacer las veces de perturbación sobre la fase nemática del FeSe.

A continuación presentaremos las características básicas de películas delgadas de Fe₃O₄ fabricadas por *sputtering* y posteriormente las propiedades de transporte de bicapas FeSe/Fe₃O₄. En particular, nos enfocaremos en la influencia de la capa inferior de Fe₃O₄ sobre las propiedades de transporte de la capa FeSe. La hipótesis de trabajo es que los cambios estructurales y/o magnéticos asociados a la transición de Verwey pueden afectar las propiedades de la capa de FeSe.

5.5.1. Películas delgadas de Fe₃O₄

El óxido Fe₃O₄, material ferrimagnético arquetípico ($T_N = 856$ K) [132], posee una estructura cúbica tipo espinela inversa. Si bien es un material conocido desde tiempos antiguos, recientemente la investigación sobre películas delgadas de Fe₃O₄ ha tenido una reemergencia debido a potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos [133, 134].

La Fig. 5.8 (a) muestra el patrón de difracción de una película delgada de Fe₃O₄ de 200 nm fabricada sobre STO, comparada con la de un sustrato prístino de STO. Solo se observan picos que puede ser indexados como (004) y (008), sugiriendo una sola fase orientada de modo que el eje c es normal a la superficie con $a = 8,351$ nm. La curva de hamacado asociada al pico (004) presenta un ancho a altura mitad de $0,65^\circ$, evidenciando una calidad de crecimiento razonable (Fig. 5.8 (b)). Además, el barrido φ asociado al pico (220) revela que la alineación en el plano es epitaxial (Fig. 5.8 (c)). Resultados similares se encuentran en el caso de la película de 190 nm de Fe₃O₄/MgO, con $a = 8,398$ nm. La determinación de los parámetros de red permite calcular el *lattice mismatch*, con valores de -7% y $+1\%$ respectivamente, resultando en una deformación de compresión en el caso del STO y de estiramiento sobre MgO.

Estudiando la morfología de la superficie se encuentra una característica relevante. En ambos casos se observan *pinholes*, pero con tamaños y densidades bastantes diferen-

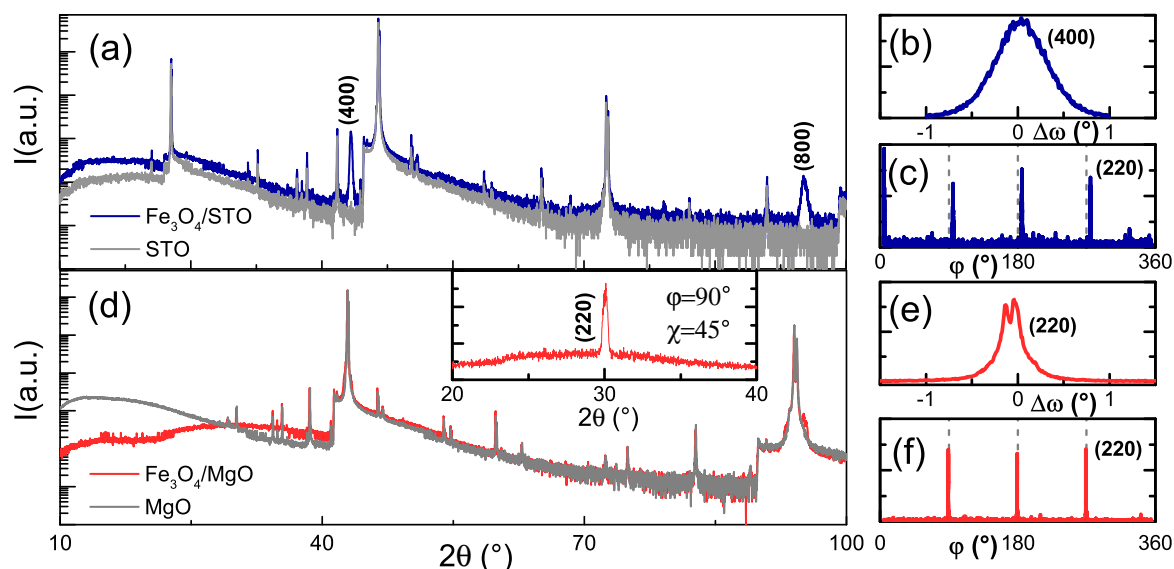


Figura 5.8: Caracterización estructural de *films* Fe₃O₄/STO y Fe₃O₄/MgO. (a) Barrido $\theta - 2\theta$ de un *film* de Fe₃O₄/STO cuyo espesor es 200 nm, comparado con el de un sustrato de STO prístino. (b) Barrido ω asociado al pico (004) del Fe₃O₄. (c) Barrido φ asociado al pico (202) del Fe₃O₄. Los barridos (d), (e) y (f) presentan resultados equivalentes correspondientes al *film* de Fe₃O₄/MgO de 190 nm. El recuadro superior de la Fig. (d) corresponde a un barrido $\theta - 2\theta$ con $\varphi = 90^\circ$ y $\chi = 45^\circ$. El barrido ω de la Fig. (e) está asociado al pico (220) del Fe₃O₄ [135].

tes. Este tipo de defecto implica la reducción total o parcial, en una superficie conexas, de la cobertura del material depositado sobre el sustrato. En el caso de Fe₃O₄/STO (Figs. 5.9 (a) y (b)), los *pinholes* son más chicos ($d \sim 150$ nm) y están separados una longitud promedio equivalente. Adicionalmente, se observa una distribución de partículas aislantes. En contraste, la distribución espacial de *pinholes* en Fe₃O₄/MgO presenta una densidad menor (Figs. 5.9 (c)).

Con el fin de corroborar la identificación de fase obtenida a partir de las mediciones de difracción de rayos X, se realizaron mediciones de transporte eléctrico y de magnetización. Adicionalmente, esto permite evaluar la calidad de las muestras. La Fig. 5.10 presenta la resistencia en escala logarítmica en función de la temperatura de los

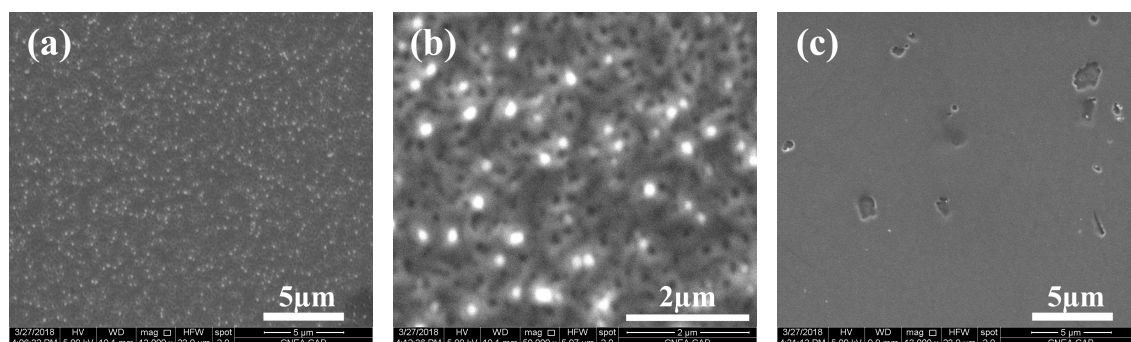


Figura 5.9: Imágenes SEM de *films* Fe₃O₄/STO y Fe₃O₄/MgO. Se presenta la superficie de un *film* de 200 nm fabricado sobre STO con dos magnificaciones: 13000 X (a) y 50000 X (b). También se incluye una imagen de 13000 X de un *film* Fe₃O₄/MgO de 190 nm(c) [135].

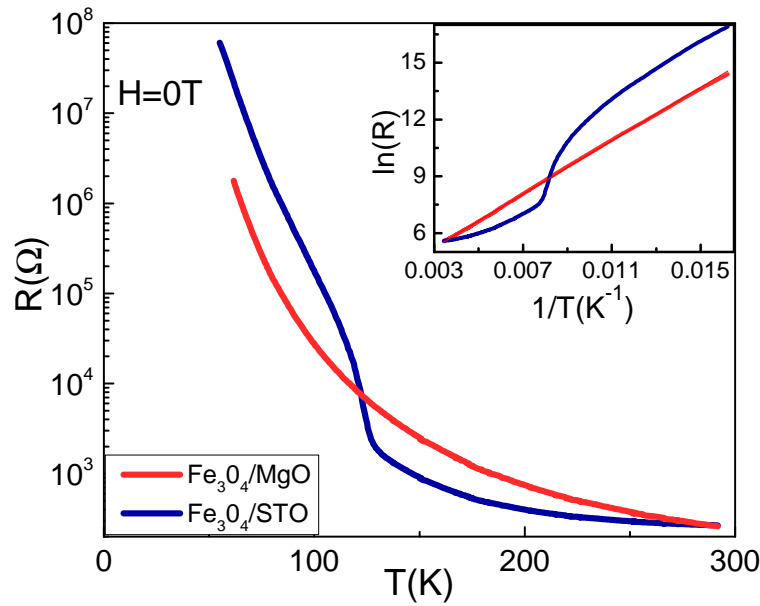


Figura 5.10: Resistencia en en función de la temperatura de *films* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$. En el recuadro superior se representan los mismos resultados en términos de $\ln(R)$ vs $\frac{1}{T}$ (Arrhenius *plot*) [135].

films $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ previamente descritos. En ambos casos se observa un comportamiento aislante. En el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ se observa un marcado escalón a 127 K, como se espera para una transición de Verwey bien definida. En el recuadro superior de la *Fig.* 5.10 se representan los mismos resultados en términos de $\ln R$ vs $\frac{1}{T}$ (Arrhenius *plot*). En el caso de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ un ajuste lineal es muy bueno². A partir de la pendiente se puede estimar el *gap*, que resulta ser $\Delta = 0,12$ eV (*narrow-band gap semiconductor*).

La *Fig.* 5.11 (a) presenta las respectivas curvas M - T con un campo de 0,1 T normal a la superficie. En ambos casos, por debajo de 125 K la separación entre las ramas FC y ZFC aumenta, siendo comparativamente mayor en el caso del *film* fabricado sobre STO. Un salto muy bien definido se observa cuando el campo es paralelo a la superficie, como se muestra para el caso de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$. A $T = 300$ K hay una clara diferencia entre los ciclos de magnetización de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ dependiendo de la dirección del campo aplicado (*Fig.* 5.11 (b)). Con el campo en el plano, el lazo es cuadrado, caracterizado por un campo coercitivo chico y una remanencia alta. En contraposición, el ciclos con campo fuera del plano es tipo lineal.

Podemos concluir entonces que las propiedades de los *films* de Fe_3O_4 están optimizadas por la interfase $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$, lo que se refleja en una transición de Verwey abrupta a 127 K. Por otro lado, la transición es menos intensa cuando el sustrato es MgO. Esto podría estar relacionado no solo con el *lattice mismatch*, sino también con

²Si $\rho = \rho_0 \exp(U/K_b \cdot T)$, entonces en un gráfico tipo Arrhenius la pendiente es igual a U/K_b . El *gap* semiconductor suele estimarse como $\Delta \approx 2U$.

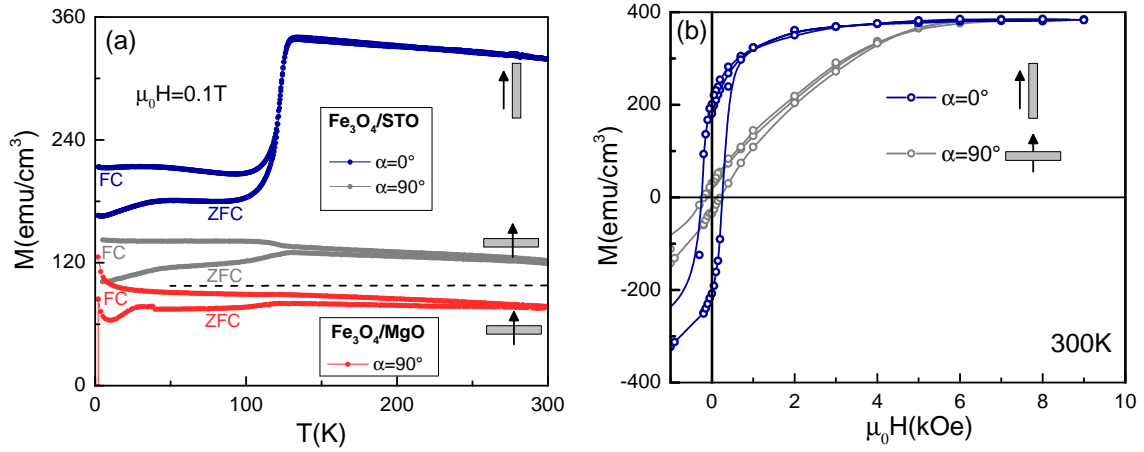


Figura 5.11: Propiedades magnéticas de *films* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$. (a) Magnetización, M , en función de temperatura en experimentos ZFC y FC con el campo magnético perpendicular a las muestras. También se incluye el resultado con el campo en el plano para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$. (b) Ciclos de magnetización a 300 K de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{STO}$ con el campo aplicado en en plano y perpendicular al mismo [135].

la microestructura desarrollada. Incluso, es una hipótesis plausible la formación de dominios con magnetizaciones opuestas debido a defectos de apilamiento en la subred de átomos de Fe [136]. Por lo tanto, estas muestras epitaxiales pueden hacer las veces de un *template* para probar el impacto de la distorsión estructural y magnética asociada a la transición de Verwey sobre las propiedades de transporte de FeSe.

5.5.2. Bicapas FeSe/Fe₃O₄/STO y FeSe/Fe₃O₄/MgO

En las mismas condiciones en que se obtuvieron los *films* Fe_3O_4 se fabricó una nueva serie de muestras depositando en primer lugar una capa Fe_3O_4 sobre STO y MgO, y posteriormente una capa de FeSe. En particular, nos centraremos en las propiedades de transporte de dos muestras con los siguientes espesores nominales:

- FeSe(400 nm)/Fe₃O₄(200 nm)/STO
- FeSe(290 nm)/Fe₃O₄(190 nm)/STO

Las *Figs.* 5.12 (a) y (b) presentan la resistencia normalizada en función de temperatura de las bicapas FeSe/Fe₃O₄/STO y FeSe/Fe₃O₄/MgO. Las curvas son contrastadas con los resultados obtenidos para las muestras FeSe/STO y FeSe/MgO fabricadas bajo condiciones equivalentes. A altas temperaturas, no hay diferencias entre las curvas correspondientes a las muestras FeSe/Fe₃O₄/STO y FeSe/STO. Alrededor de la temperatura de Verwey, T_V , las curvas empiezan a separarse, tomando valores más altos en el caso de FeSe/Fe₃O₄/STO. A bajas temperaturas, $T \sim 11$ K, se observa el inicio de una transición superconductora. Por otro lado, la diferencia entre los datos de FeSe/Fe₃O₄/MgO y FeSe/MgO aumenta continuamente al bajar la temperatura.

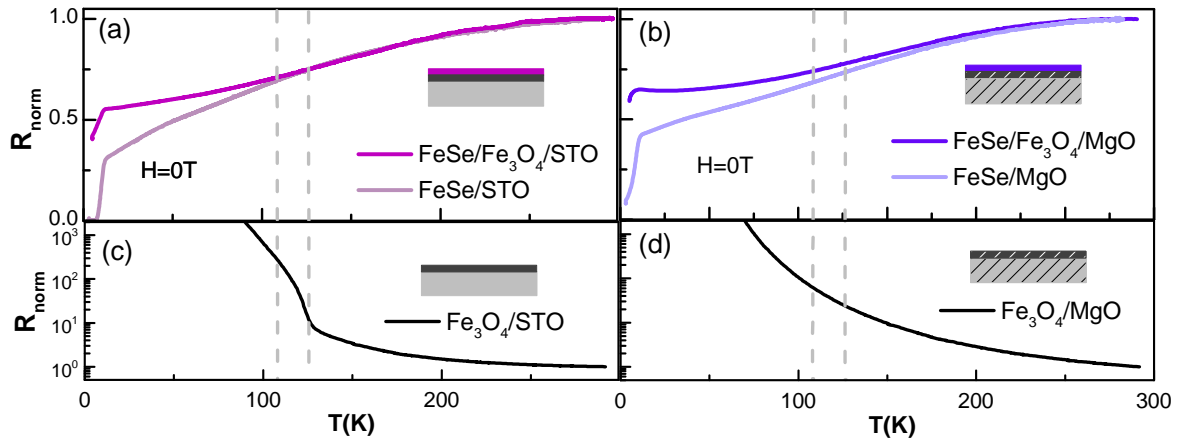


Figura 5.12: Resistencia normalizada en función de temperatura de las bicapas FeSe(400 nm)/Fe₃O₄(200 nm)/STO (a) y FeSe(290 nm)/Fe₃O₄(190 nm)/MgO (b). Se incluyen, respectivamente, las curvas correspondientes a las muestras FeSe/STO y FeSe/MgO fabricadas bajo condiciones equivalentes. (c) Resistencia normalizada del film Fe₃O₄(200 nm)/STO. (d) Resistencia normalizada del film Fe₃O₄(190 nm)/MgO. Las líneas verticales a trazos, como guía a los ojos, indican las temperaturas $T = 108$ K y $T = T_V$ [135].

Dado que los espesores nominales de las capas superiores de FeSe son $t \sim 400$ nm y $t \sim 290$ nm, es razonable asumir que se encuentran en el límite *bulk*. La diferencia en la resistividad de los materiales y el parecido de la funcionalidad de las curvas de FeSe/Fe₃O₄/STO y FeSe/Fe₃O₄/MgO respecto a la del FeSe sugieren que la resistencia medida corresponde principalmente a la de la capa superior. Por otro lado, las diferencias encontradas no pueden ser cuantitativamente explicadas considerando modelos sencillos de resistencias asociadas al FeSe y al Fe₃O₄ en serie o en paralelo. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que las propiedades electrónicas de la capa de FeSe se ven afectadas por la intensidad de la transición de Verwey.

5.6. Estrategia IV: Fabricación de superredes de $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times N$

Existen numerosos trabajos dedicados a investigar el origen de la apertura de un *gap* a altas temperaturas en monocapas de β -FeSe extremadamente delgadas (1 u.c.). Experimentalmente, el hecho de que dicho fenómeno solo haya sido observado empleando sustratos de STO (dopados o no), sugiere que es fundamental estudiar la interfase FeSe/STO. Aún más, sería muy interesante poder trasladar dicha fenomenología a un límite macroscópico. La expectativa latente es eventualmente inducir superconductividad de alta temperatura crítica. En este sentido, la tecnología de superredes emerge como una buena estrategia. Para fabricar este tipo de heteroestructuras complejas es necesario controlar a nivel atómico el crecimiento de cada una de las capas, por lo que es necesario trabajar en el límite de $t \rightarrow 0$. Resaltamos nuevamente que en nues-

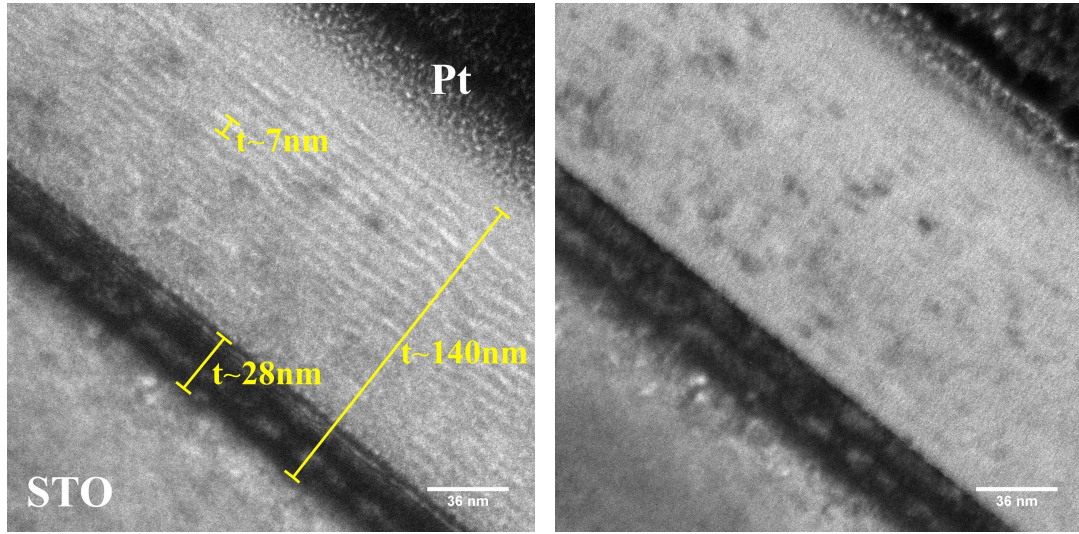


Figura 5.13: Imágenes TEM de campo claro de la superred A $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times (N = 20)$ en dos condiciones: (a) fuera de foco (b) en foco.

tro conocimiento no hay reportes experimentales sobre superredes de FeSe/STO. A continuación presentamos algunos resultados de las primeras pruebas de desarrollo de superredes basadas en FeSe y STO, enfocadas en una evaluación a nivel estructural.

Se fabricó una serie de superredes de $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times 20$ sobre sustratos de STO y Si. Las condiciones de crecimiento fueron elegidas de modo de obtener, idealmente, $m = 1, 2, 4$ u.c. y un espesor nominal total de $t \sim 100$ nm. La primera capa corresponde a FeSe y, por ende, la final a STO. Con la intención de favorecer un crecimiento epitaxial coherente, la temperatura de sustrato fue elegida de modo que la capa de FeSe sea epitaxial; i.e. $T_s = 360^\circ\text{C}$. La potencia aplicada al blanco de STO es de $P = 25$ W.

A continuación discutiremos los resultados de una muestra particular, denominada A, representativa del conjunto. La Fig. 5.13 presenta imágenes TEM de campo claro de la superred en dos condiciones: (a) fuera de foco (b) en foco. En el primer caso, se observa claramente un patrón de contraste de franjas entre el sustrato de STO y el Pt amorfo depositado sobre el *film* para obtener la lamela con la técnica FIB. El patrón observado indica que se ha obtenido un buen apilamiento entre las capas depositadas. A partir de la imagen se puede estimar la periodicidad y el espesor total, resultando ser en este caso $\Lambda \sim 7$ nm y $t \sim 140$ nm. Notamos que, las primeras $N \sim 4$ bicapas sobre el sustrato presentan un contraste particular ($d \sim 28$ nm). Esto podría indicar que existe algún tipo de reacción en la interfase. Por otro lado, las irregularidades observadas en las imágenes de campo claro en foco pueden indicar la presencia de inclusiones.

La caracterización realizada por TEM, puede complementarse y contrastarse con mediciones de XRR y XRD. En la medición de bajo ángulo (Fig. 5.14 (a)) se observa un pico ancho en $2\theta = 1,43^\circ$ asociado, según la ley de Bragg, a un espaciado de 6,18 nm. Si identificamos dicho pico como consecuencia de la difracción de la superred,

entonces $\Lambda = 6,18\text{ nm}$. Por otro lado, existen indicios de pequeñas oscilaciones con $\Delta(2\theta) \sim 0,06^\circ$ (ver recuadro). En este caso, la distancia asociada, $t \sim 146\text{ nm}$, podría corresponder a oscilaciones de Kiessig asociadas al espesor total. Por lo tanto, dichas identificaciones son relativamente concordantes con los resultados obtenidos a partir de las imágenes de campo claro.

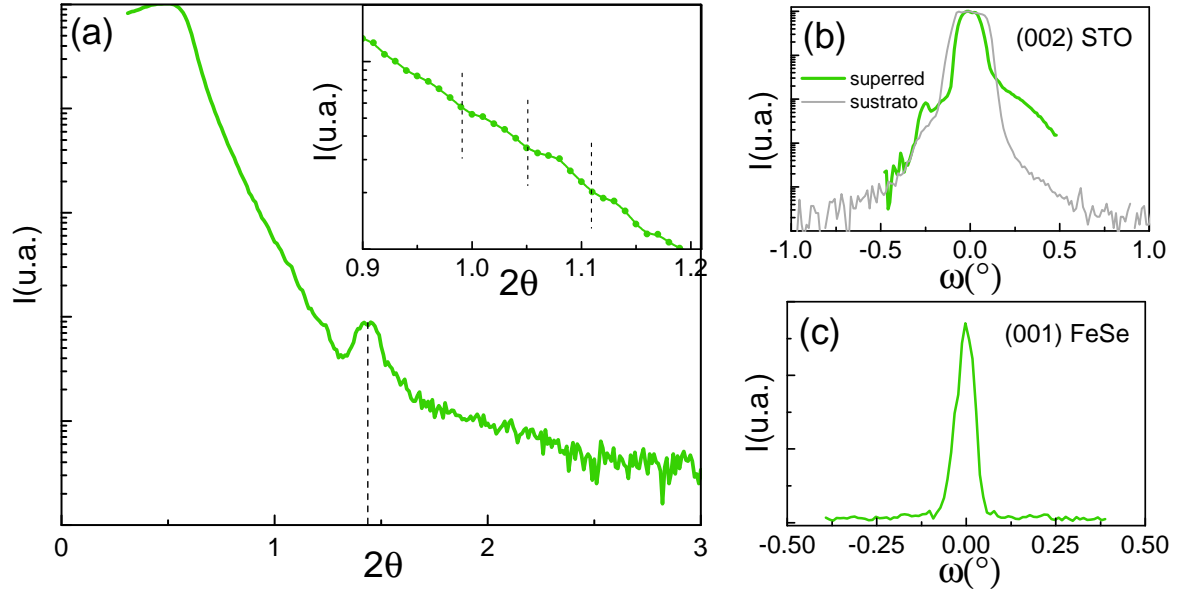


Figura 5.14: XRR y XRD de la superred A $(\text{FeSe}_m/\text{STO}_n) \times (N = 20)$. (a) La gráfica principal presenta los resultados de XRR, mientras que el recuadro superior es una ampliación en el rango de $[0,9; 1,2]^\circ$. (b) Barridos ω normalizados asociados al pico (002) del STO de la superred y un sustrato de STO prístino. (c) Barrido ω asociado al pico (001) del FeSe.

Usualmente, las mediciones de alto ángulo (barridos ω y $\theta - 2\theta$) también proveen información relevante sobre la estructura de las superredes. Por ejemplo, las curvas de hamacado de heteroestructuras elaboradas como los pozos cuánticos semiconductores presentan una estructura compleja. Además del pico propio del sustrato, dependiendo de la resolución, puede llegar a distinguirse un pico propio de la superred (orden cero). Adicionalmente, existen picos satélites asociados a la periodicidad de la misma y pequeñas oscilaciones de espesor total. La *Fig. 5.14 (b)* compara los barridos ω normalizados asociados al pico (002) del STO ($2\theta = 46,48^\circ$) de la superred y de un sustrato prístino. Se observa un ensanchamiento del pico y un máximo relativo en $\omega \sim 0,25^\circ$. En este caso, es posible que el pico de $\omega \sim 0,25$ corresponda al pico satélite de primer orden, implicando una periodicidad de $\Lambda \sim 8,8\text{ nm}$. Sin embargo, el error en dicha determinación es significativo debido a que no se distingue el orden cero u otros picos satélites. Por otro lado, en las mediciones $\theta - 2\theta$ no observamos picos satélites asociados a los picos del STO como tampoco picos propios de la estructura tetragonal del FeSe, quizás debido a la falta de estadística en las mediciones. Sin embargo, al realizar un barrido ω en $2\theta = 16,18^\circ$, condición de difracción asociado al plano (001) del FeSe, se encuentra un pico (*Fig. 5.14 (c)*). Este es un resultado importante, ya que permite

inferir que la estructura alternada con el STO corresponde efectivamente a β -FeSe.

En conclusión, hemos podido construir satisfactoriamente heteroestructuras complejas constituidas por un arreglo periódico de capas de FeSe y STO. La superred estudiada en particular está constituida por 20 bicapas de FeSe/STO de espesor $\Lambda \sim 7$ nm. Los espesores de las capas de FeSe y STO son semejantes, correspondiendo cada una a aproximadamente 6 y 9 u.c.. Existen perspectivas razonables de optimizar, con pruebas futuras, propiedades estructurales como la epitaxialidad. En esta etapa inicial, los resultados de transporte y magnetización no mostraron indicios de superconductividad. En el rango de [3, 290] K todas las superredes fabricadas son extremadamente aislantes, por lo que no es posible medir la resistividad con los equipos usuales. Como trabajo a futuro, sería interesante explorar la posibilidad de dopar electrónicamente superredes con propiedades estructurales optimizadas, con implantación o *gate*. La relevancia de dicha propuesta, que implica un desafío tecnológico importante, tiene justificación en la expectativa de finalmente inducir superconductividad de alta temperatura crítica.

5.7. Conclusiones

En este capítulo final, presentamos las diferentes estrategias desarrolladas con el fin de usar capas de β -FeSe en la construcción de heteroestructuras complejas como bicapas, multicapas y superredes. Esto implica fabricar en el límite $t \rightarrow 0$ capas epitaxiales, muy poco rugosas, y con buenas propiedades superconductoras, además de entender los efectos de interfase. A pesar de la intensa actividad en el campo de la fabricación de películas delgadas de superconductores basados en Fe (FeSC) y de las perspectivas de inducir nuevos fenómenos físicos, existen muy pocos reportes de heteroestructuras complejas basadas en FeSC.

Con el fin de inducir mejoras en las propiedades morfológicas de muestras superconductoras texturadas ensayamos diferentes procesos de recocidos *ex situ* e *in situ*, los cuales no condujeron a progresos significativos. Además, en general, provocan la segregación de regiones con diferentes composiciones. Nuestros resultados son consistentes con la experiencia general de que las propiedades de películas delgadas de β -FeSe son susceptibles a degradación y difíciles de controlar.

Una segunda estrategia consistió en tratar de inducir superconductividad en muestras epitaxiales aislantes modificando la densidad de portadores de carga. Encontramos indicios claros de que la implantación de iones de Li^+ es una estrategia apropiada. Por lo tanto, surge como una táctica viable para eventualmente, con dosis mayores, inducir superconductividad en las mismas. Sin embargo, es necesario aumentar el grado de reproducibilidad de los resultados obtenidos y discernir los efectos propios de la irradiación de los del recocido.

De forma complementaria, estudiamos efectos de interfase entre el β -FeSe y otros

materiales candidatos a formar parte de las heteroestructuras complejas, como FeTe y Fe_3O_4 . Empleando monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ como sustrato hemos logrado depositar, al menos parcialmente, FeSe sobre FeTe encontrando indicios de superconductividad. Sin embargo, existen ciertos desafíos como la interdifusión, la degradación del cristal de FeTe y el hecho de que el FeTe no sea aislante. Por otro lado, fabricamos bicapas de FeSe/ Fe_3O_4 . Los resultados obtenidos sugieren que las propiedades electrónicas de la capa de FeSe se ven afectadas por la transición de Verwey asociada al óxido.

Hemos logrado fabricar satisfactoriamente heteroestructuras complejas constituidas por arreglos periódicos de capas de FeSe y STO de unas pocas celdas unidad, con perspectivas razonables de optimizar la epitaxialidad y llegar al límite de una sola celda unidad de FeSe. Si bien, en esta etapa inicial no encontramos indicios de superconductividad, sería interesante dopar electrónicamente estas superredes con el fin de intentar inducir superconductividad de alta temperatura crítica. Por otro lado, la fabricación de otras heteroestructuras complejas basadas en β -FeSe que incluyan capas de materiales como $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ y Fe_3O_4 queda proyectada como trabajo a futuro.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis investigamos experimentalmente las propiedades físicas de sistemas mesoestructurados basados en β -FeSe. La investigación de este material, miembro paradigmático de la nueva familia de superconductores basados en Fe, pertenece a la frontera del conocimiento. Con el fin de estudiar diferentes fenómenos emergentes, emprendimos la tarea de fabricar por *sputtering* películas delgadas y heteroestructuras artificiales complejas, como multicapas y superredes, basadas en β -FeSe. Empleando diferentes técnicas de caracterización complementarias, estudiamos la correlación entre las propiedades de transporte y las características estructurales a escalas atómicas y mesoscópicas.

Logramos fabricar *films* superconductores texturados de β -FeSe por *sputtering*. Realizamos desde el diseño y la fabricación de blancos de *sputtering*, hasta la optimización de las propiedades de las muestras gracias a una exploración amplia e integral de la influencia de los parámetros de crecimiento. En términos generales, las propiedades físicas de muestras con espesores del orden de 300 nm son semejantes a las observadas en muestras macroscópicas. Incluso, el máximo valor de *onset* de la transición superconductora obtenido, $T_{c,on} \sim 12$ K, es mayor a los reportados en muestras *bulk* de muy buena calidad (~ 9 K) y a *films* obtenidos por *sputtering* (~ 10 K). Estas muestras nos permitieron estudiar la influencia del desorden sobre características sutiles de este material, resultados que mencionaremos en los párrafos siguientes.

La investigación sistemática nos permitió revelar la compleja influencia de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades de las películas delgadas, reflejando de este modo la gran susceptibilidad del β -FeSe a distorsionarse debido a distintos tipos de perturbaciones. Encontramos que además de la indiscutible relevancia de la estructura cristalina y de la composición, la mesoestructura de las muestras juega un rol predominante sobre las propiedades de transporte y magnetización macroscópicas. Del estudio de la influencia de diferentes variables, el espesor nominal de las muestras emerge como un parámetro de control clave ya que controla la mesoestructura y, por

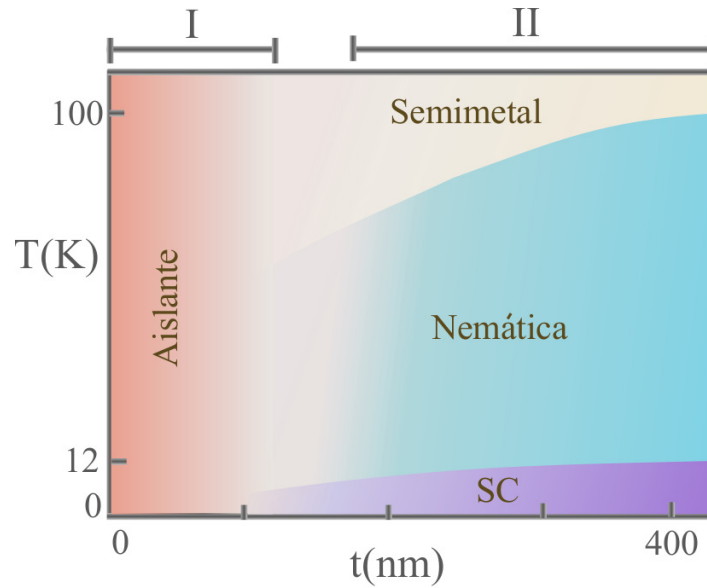


Figura 6.1: Diagrama de fases esquemático de las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de β -FeSe fabricadas por *sputtering*, en función de la temperatura, T , y el espesor nominal, t . Para espesores chicos el comportamiento es aislante (régimen I), mientras que para espesores mayores (régimen II) emerge la fenomenología característica del β -FeSe; i.e. fase semimetálica, nemática y superconductora (SC) según la temperatura.

ende, determina las propiedades de transporte y magnetización macroscópicas. La fenomenología encontrada se representa esquemáticamente en el diagrama de fases de la Fig. 6.1. En el mismo se indican, en función del espesor nominal (t) y de la temperatura (T), las regiones en las que se observan distintos comportamientos: aislante, semimetálico, nematicidad y superconductividad (SC). Básicamente, el espesor determina dos regímenes, denotados como I y II en el diagrama. Para espesores chicos el comportamiento es aislante (régimen I), mientras que para espesores mayores (régimen II) emerge la fenomenología característica del β -FeSe; i.e. fase semimetálica, nemática o superconductora (SC) según la temperatura. Una de las implicancias de este comportamiento es que al disminuir el espesor nominal de los *films* exista un *crossover* superconductor-aislante a bajas temperaturas.

Establecida la susceptibilidad de los sistemas basados en β -FeSe a modificarse debido a distintos tipos de perturbaciones, emprendimos la tarea de estudiar detalladamente la influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades de transporte eléctrico. Encontramos una correlación significativa entre las propiedades estructurales y las de transporte. Por ejemplo, concomitante al *crossover* superconductor-aislante existe una compleja evolución estructural y morfológica. Dentro de un esquema de crecimiento tipo Volmer-Weber, las islas iniciales están caracterizadas por una naturaleza epitaxial. Al aumentar el espesor nominal, la tensión relaja emergiendo un régimen texturado. Esto implica que la percolación de granos es condición necesaria para que el mecanismo de conducción macroscópico refleje la naturaleza semimetálica

y superconductora del β -FeSe. Sin embargo, la condición de percolación *per se* no es suficiente para explicar toda la fenomenología observada ya que, bajo ciertas condiciones, hemos fabricado muestras tetragonales monocristalinas y epitaxiales de β -FeSe que en mediciones de $\rho = \rho(T)$ no exhiben los comportamientos semimetálicos y superconductores característicos, sino que son aislantes en todo el rango. Un aspecto crucial es que esta fenomenología es independiente del método de fabricación, ya que en la literatura hay numerosos reportes similares. El origen del comportamiento aislante, esencial para obtener una comprensión integral sobre el sistema material, no ha sido previamente dilucidado. A partir de una exhaustiva evaluación de la influencia de posibles cambios estequiométricos y/o estructurales, encontramos una correlación entre la distorsión de la estructura cristalina y el mecanismo de conducción. Proponemos como hipótesis plausible que la deformación de la red cristalina genera cambios significativos en la estructura electrónica, dando origen al comportamiento aislante.

Estudiamos la influencia del desorden asociado a una morfología texturada en *films* relativamente gruesos sobre algunas propiedades de transporte atribuidas a detalles sutiles de la estructura electrónica del β -FeSe, tanto en el estado normal como en el superconductor. Observamos que algunas de las características singulares asociadas a la naturaleza multibanda, como cambios en la resistividad y magnetorresistencia transversal concomitantes con la inversión de signo del coeficiente Hall, son robustas frente al tipo y grado de desorden presente en los *films*. Notablemente, algunas de estas propiedades sólo han sido reportadas en monocristales macroscópicos de muy buena calidad. Por otro lado, no observamos otros tipos de indicios como un efecto Hall no lineal. El carácter multibanda también se manifiesta en las propiedades superconductoras, por ejemplo en una anisotropía dependiente de temperatura. El grado de desorden se refleja en una anisotropía intermedia entre muestras macroscópicas monocristalinas con y sin mezclas de fases.

Motivados por la perspectiva de inducir nuevos fenómenos físicos, propusimos usar capas de β -FeSe en la construcción de heteroestructuras complejas como multicapas y superredes, estrategia poco explorada en la literatura. Esto implica, además de controlar los efectos de interfase, fabricar capas de β -FeSe epitaxiales extremadamente delgadas, muy poco rugosas y con buenas propiedades superconductoras. Abordamos diferentes estrategias con el fin de desarrollar dicha capacidad experimental. Entre ellas se encuentran intentar mejorar las propiedades morfológicas de muestras superconductoras texturadas, buscar inducir superconductividad en muestras aislantes epitaxiales y estudiar efectos de interfase entre el FeSe y otros materiales candidatos a formar parte de las heteroestructuras complejas. Realizamos diferentes procesos de recocidos *ex situ* e *in situ*, los cuales no condujeron a mejoras significativas en las propiedades morfológicas de muestras superconductoras texturadas. Por el contrario, en general, provocan la segregación de regiones con diferentes composiciones. Por otro lado, encontramos

indicios claros de que la implantación de iones de Li^+ es una estrategia apropiada para modificar la densidad de portadores de carga en muestras epitaxiales aislantes. Por lo tanto, surge como una táctica viable para eventualmente inducir superconductividad en las mismas.

Complementariamente, abordamos el estudio de efectos de interfase entre el β -FeSe y otros materiales como el FeTe y el Fe_3O_4 . Como primer paso logramos depositar β -FeSe sobre monocristales de $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, encontrando indicios de superconductividad. Sin embargo, aún persisten ciertos desafíos como el control de la interdifusión, evitar la degradación del cristal de FeTe y el hecho de que el β -FeTe no sea aislante. Por otro lado, los resultados obtenidos con bicapas de FeSe/ Fe_3O_4 sugieren que las propiedades electrónicas de la capa de β -FeSe se ven afectadas por la intensidad de la transición de Verwey propia del óxido. Como perspectiva a futuro, sería interesante estudiar la influencia de las transiciones estructurales-magnéticas de ambos materiales sobre la fase nemática del β -FeSe.

Dimos los primeros pasos hacia la fabricación de superredes de FeSe/STO. Construimos satisfactoriamente heteroestructuras complejas constituidas por arreglos periódicos de capas de β -FeSe y STO de unas pocas celdas unidad, con perspectivas razonables de optimizar la epitaxialidad y llegar al límite de una sola celda unidad de β -FeSe. La relevancia de este resultado inédito radica en las expectativas de la comunidad especializada en superconductividad de inducir superconductividad de alta temperatura crítica ($T_c < 100\text{ K}$). Si bien, en esta etapa inicial no encontramos indicios de superconductividad, nuestros resultados sugieren que dopar electrónicamente estas superredes es una vía plausible para inducir superconductividad en las mismas.

De este modo, el trabajo presentado en esta tesis, que implicó desde el desarrollo de la capacidad experimental para fabricar por *sputtering* muestras de un material tan interesante como elusivo como es el β -FeSe, hasta el diseño y la construcción de materiales artificiales, contribuye al conocimiento general tanto desde el punto de vista básico como de potenciales aplicaciones.

Apéndice A

Apéndice: Información cristalográfica

En términos generales, el análisis de los barridos $\theta - 2\theta$ implica indexar picos de difracción de modo consistente. Esto significa contrastar el resultado experimental con los picos asociados a las posibles familias de planos de una dada estructura cristalina, considerando eventuales pequeñas deformaciones respecto a la estructura macroscópica. En este apéndice se presenta información cristalográfica de las fases consideradas.

■ Fases FeSe

Fase	Nombre	Descripción	S.G.	Parámetros	Picos XRD	PDF ID o Ref.
β -FeSe		Tetragonal	P4/nmm	$a = 0,3771 \text{ nm}$ $c = 0,5521 \text{ nm}$	(001) $2\theta = 16,10^\circ$ (101) $2\theta = 28,61^\circ$	[104]
hex -Fe ₇ Se ₈		Hexagonal	P6 ₃ mmc	$a = 0,3617 \text{ nm}$ $c = 0,5875 \text{ nm}$	(002) $2\theta = 30,401^\circ$ (101) $2\theta = 32,358^\circ$	ICSD#633482

■ Oxidos Fe₂O₃

Fase	Nombre	Descripción	S.G.	Parámetros	Picos XRD	PDF ID o Ref.
α -Fe ₂ O ₃	<i>Hematite</i>		R $\bar{3}c$ (167)	$a = 0,5028 \text{ nm}$ $b = 1,373 \text{ nm}$	(104) $2\theta = 33,28^\circ$	PDF011053
γ -Fe ₂ O ₃	<i>Maghemite</i>	Cúbica	P4 ₁ 32	$a = 0,8350 \text{ nm}$	(311) $2\theta = 35,60^\circ$	PDF040755
β -Fe ₂ O ₃		Cúbica	Ia3(206)	$a = 0,9404 \text{ nm}$	(222) $2\theta = 32,98^\circ$	PDF390238
ϵ -Fe ₂ O ₃		Ortorrómbica	Pna2 ₁	$a = 0,5071 \text{ nm}$ $b = 0,8736 \text{ nm}$ $c = 0,9418 \text{ nm}$		[137]

■ Oxidos Fe₃O₄

Fase	Nombre	Descripción	S.G.	Parámetros	Picos XRD	PDF ID o Ref.
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	<i>Magnetite</i>	Espinela inversa	Fd3m(227)	$a = 0,8396 \text{ nm}$	(220) $2\theta = 30,10^\circ$ (400) $2\theta = 43,12^\circ$	PDF110614

■ Oxido FeO

Fase	Nombre	Descripción	S.G.	Parámetros	Picos XRD	PDF ID o Ref.
FeO	<i>Wustite</i>		Fm3m(225)	$a = 0,4293 \text{ nm}$	(111) $2\theta = 36,34^\circ$ (200) $2\theta = 42,19^\circ$	PDF461312

■ Elementos puros

Fase	Nombre	Descripción	S.G.	Parámetros	Picos XRD	PDF ID o Ref.
$\alpha\text{-Fe}$	<i>Ferrite</i>	bcc	Im3m(229)	$a = 0,2866 \text{ nm}$	(110) $2\theta = 44,67^\circ$	PDF060696

Bibliografía

- [1] **Hosono, H.**, *et al.* *Materials Today*, **21(3)**, 278 – 302, 2018. 1, 7
- [2] **Ohring, M.** *Materials science of thin films: deposition and structure*. Academic Press, London, 2002. 3, 29
- [3] **Anders, A.** *Thin Solid Films*, **518(15)**, 4087 – 4090, 2010. 4
- [4] **Onnes, K.** *Commun. Leiden*, **120b**, 1911. 5
- [5] **Taylor, P.**, *et al.* *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2002. 5
- [6] **Tinkham, M.** *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill, 1996. 5
- [7] **Annett, J.** *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2004. 5
- [8] **Johnson, P. D.**, *et al.* *Iron-Based Superconductivity*. Springer Series in Materials Science. Springer International Publishing, 2015. 6, 8
- [9] **Kamihara, Y.**, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2008. 6
- [10] **Kordyuk, A. A.** *Low Temp. Phys.*, **38**, 888, 2012. 7, 8
- [11] **Pallecchi, I.**, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, **28**, 114005, 2015. 7
- [12] **Zhang, X.**, *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **27(4)**, 1–5, 2017. 7
- [13] **Wang, C.**, *et al.* *Europhys. Lett*, **83**, 2008. 7
- [14] **Wu, G.**, *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21(14)**, 142203, 2009. 7
- [15] **Hsu, F.**, *et al.* *PNAS*, **105**, 2008. 8
- [16] **Lei, H.**, *et al.* *Phys. Rev. B*, **85**, 094515, 2012. 8
- [17] **Watson, M. D.**, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 027006, 2015. 8, 78

- [18] Margadonna, S., *et al. Chemical Communcation*, 2009. 8, 9, 72
- [19] McQueen, T. M., *et al. Phys. Rev. Lett.*, **103**, 057002, 2009. 8
- [20] Böhmer, A. E., *et al. Phys. Rev. B*, **87**, 180505, 2013. 8
- [21] Böhmer, A. E., *et al. Phys. Rev. Lett.*, **114**, 027001, 2015. 8, 72
- [22] Sun, J. P., *et al. Nature Communications*, **7**, 12146, 2016. 8, 9, 12
- [23] Medvedev, S., *et al. Nature Materials*, **8**, 630 EP –, 2009. 8
- [24] Nabeshima, F., *et al. Applied Physics Letters*, **103(2013)**, 2011–2015, 2013. 8, 12, 80
- [25] Imai, Y., *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*, **530**, 24–26, 2016. 8, 12
- [26] Lu, X. F., *et al. Nature Materials*, **14**, 325 EP –, 2014. 8, 10, 86
- [27] Guo, J., *et al. Phys. Rev. B*, **82**, 180520, 2010. 8, 10, 86
- [28] Liu, D., *et al. Nature communications*, **3**, 931, 2012. 8, 10, 12, 85
- [29] Wang, Q.-Y., *et al. Chinese Physics Letters*, **29(3)**, 037402, 2012. 8, 10, 85
- [30] Okamoto, H. *Journal of Phase Equilibria*, **12(3)**, 368–372, 1991. 8, 9
- [31] Katayama, N., *et al. J. Phys. Soc. J.*, **79**, 2010. 9, 10
- [32] Shi, X., *et al. Nature Communications*, **8**, 14988 EP –, 2017. 9, 10
- [33] Hagg, G., Kindstrom, A. *Z. Phys. Chem. B*, **22**, 453–464, 1933. 8
- [34] MacQueen, T. M. *Physical Review B*, **79(1)**, 014522, 2009. 9
- [35] Wittlin, A. *Supercond. Sci. Technol.*, **25(6)**, 065019, 2012. 9
- [36] Chareev, D., *et al. CrystEngComm*, **15**, 1989–1993, 2013. 9
- [37] Kasahara, S., *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111(46)**, 16309–16313, 2014. 10, 78
- [38] Kasahara, S., *et al. Nature Communications*, **7**, 12843 EP –, 2016. 10
- [39] Sales, B., *et al. Phys. Rev. B*, **79**, 2009. 10
- [40] Martinelli, A., *et al. Phys. Rev. B*, **81**, 2009. 10

-
- [41] **Yeh, K.**, *et al. Europhys. Lett.*, **84(3)**, 2008. 10
- [42] **Fang, M.**, *et al. Phys. Rev. B*, **78**, 2008. 10
- [43] **Margadonna, S.**, *et al. Phys. Rev. B*, **80**, 064506, 2009. 10
- [44] **Okazaki, A.** *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 1162–1170, 1961. 11
- [45] **Kamimura, T.** *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 1594–1599, 1977. 11
- [46] **Chen, T.-K.**, *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **111(1)**, 63–8, 2014. 11, 12, 67, 68, 70
- [47] **Fang, Y.**, *et al. Phys. Rev. B*, **18(8)**, 184503, 2015. 11
- [48] **Haindl, S.**, *et al. Rep Prog Phys.*, **77(4)**, 046502, 2014. 12, 48, 80
- [49] **Nie, Y. F.**, *et al. Applied Physics Letters*, **94(24)**, 242505, 2009. 12
- [50] **Tan, S.**, *et al. Nature materials*, **12(7)**, 634–40, 2013. 12
- [51] **Song, C.-L.**, *et al. Science*, **332(6036)**, 1410–3, 2011. 12
- [52] **Schneider, R.**, *et al. Physical Review Letters*, **108(25)**, 257003, 2012. 12, 14, 46, 56, 64, 70
- [53] **Schneider, R.**, *et al. Superconductor Science and Technology*, **26(5)**, 055014, 2013. 37, 46, 56
- [54] **Speller, S. C.**, *et al. Superconductor Science and Technology*, **24(7)**, 075023, 2011. 37, 89
- [55] **Venzmer, E.**, *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **29(4)**, 897–903, 2016. 12, 46
- [56] **Imai, Y.**, *et al. Condensed Matter*, **2(3)**, 2017. 12
- [57] **Tilley, R.** *Understanding Solids: The Science of Materials*. Wiley, 2004. 13
- [58] **Lin, Y.-H.**, *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*, **514**, 130 – 141, 2015. 13
- [59] **Strelniker, Y. M.**, *et al. Phys. Rev. B*, **76**, 224528, 2007. 14
- [60] **Wang, Q.**, *et al. 2D Materials*, **2(4)**, 044012, 2015. 14
- [61] **Schneider, R.**, *et al. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, **26(45)**, 455701, 2014. 14, 56

- [62] **Schneider, R., et al.** *The European Physical Journal B*, **88(1)**, 2–7, 2015. 14, 56
- [63] **Chopra, K.** *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill, 1979. 16
- [64] **Smith, D.** *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill Education, 1995. 16, 87
- [65] **Nalwa, H.** *Handbook of Thin Film Materials: Characterization and spectroscopy of thin films. Volume 2*. Handbook of thin film materials. Harcourt Academic, 2002. 16
- [66] **F. Pardo, G. B., Guimpel, J.** *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 2370, 1996. 17
- [67] www.mateck.com/info/strontium-titanium-substrate.html. 19
- [68] <http://www.mtixtl.com>.
- [69] <http://www.novawafers.com/resources-about-silicon.html>. 19
- [70] **Goldstein, J., et al.** *Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US, 1992. 20, 21, 22, 43
- [71] **FEI**. Inspect s50 sem datasheet. Inf. téc., FEI, 2014. 21
- [72] **Brundle, C., et al.** *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Characterization Series. Butterworth-Heinemann, 1992. 21
- [73] **Thompson, A., et al.** X-ray data booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001. 23
- [74] <https://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html>. 23
- [75] **PANalytical**. Empyrean technical specifications. 24
- [76] **Quinteros, C., et al.** Procedimiento para la medición de reflectometrías de rayos x empleando el difractómetro empyrean. Inf. téc., CNEA, 2018. 24
- [77] **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1956. 24
- [78] **Yoneda, Y.** *Phys. Rev.*, **131**, 2010–2013, 1963. 25
- [79] **Stoev, K., Sakurai, K.** *The Rigaku Journal*, **14**, 2, 1997. 25
- [80] **Shalom, D.** Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 2005. 27
- [81] **Zárate, J.** Tesis de Maestría, Instituto Balseiro, 2007. 27

-
- [82] **Amigó, M. L.** Tesis de Maestría, Instituto Balseiro, 2011. 27
- [83] **McElfresh, M.** *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements: Featuring quantum desing's magnetic property measurement system*. Quantum Design. 28, 29
- [84] <http://fisica.cab.cnea.gov.ar/resonancias/equipaminetoycapacidades/afm>. 29
- [85] Bruker. *NanoScope Analysis 1.50 User Manual*. 30
- [86] **Williams, D., Carter, C.** *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Cambridge library collection. Springer, 2009. 31
- [87] **Fultz, B., Howe, J.** *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2012. 31
- [88] **Kuzmany, H.** *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Springer, 2009. 32, 33
- [89] **Ziman, J.** *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1960. 35
- [90] **Okamoto, H.** *Journal of Phase Equilibria*, **12(3)**, 383–389, 1991. 43
- [91] **Amigo, M. L., Ale Crivillero, M. V., et al.**, *Supercond. Sci. Technol*, **30**, 085010, 2017. 46, 79
- [92] **Mousavi, T., et al.** *Materials Science and Technology*, **30(15)**, 1929–1943, 2014. 58
- [93] **Phan, G. N., et al.** *Physical Review B*, **95(22)**, 1–6, 2017. 69
- [94] **Hanzawa, K., et al.** *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **27(4)**, 1–5, 2017. 69, 70
- [95] **Chowdhury, U. K., et al.** *Cogent Physics*, **3(1)**, 2016. 70
- [96] **Chandra, S., Islam, A.** *Physica C: Superconductivity*, **470(22)**, 2072 – 2075, 2010.
- [97] **Tanatar, M. A., et al.** *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 127001, 2016. 70
- [98] **Molatta, S., et al.** *Scientific Reports*, **5**, 16334, 2015. 70
- [99] **Hanzawa, K., et al.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **113(15)**, 3986–3990, 2016. 70
- [100] **Roy, A., et al.** *Phys. Rev. B*, **39**, 10185–10191, 1989. 71

-
- [101] **Ying, T.**, *et al.* *Science Advances*, **2(2)**, 2016. 71
- [102] **Coldea, A. I., Watson, M. D.** *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **9(1)**, 125–146, 2018. 72, 73
- [103] **Davis, J. C., Hirschfeld, P. J.** *Nature Physics*, **10**, 184, 2014. 72
- [104] **Amigo, L.** Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 2017. 73, 74, 80, 81, 111
- [105] **Amigo, M. L., Ale Crivillero, M. V.**, *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **179**, 15, 2014. 74, 79, 80, 81
- [106] **Karlsson, S.**, *et al.* *Superconductor Science and Technology*, **28(10)**, 105009, 2015. 74
- [107] **Sadakov, A.**, *et al.* *Physics Procedia*, **75**, 364 – 368, 2015. 20th International Conference on Magnetism, ICM 2015. 74
- [108] **Ale Crivillero, M. V., Amigo, M. L.**, *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **179**, 9, 2014. 79
- [109] **Amigo, M. L., Ale Crivillero, M. V.**, *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series*, **507**, 012001, 2014.
- [110] **Amigo, M. L., Ale Crivillero, M. V.**, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **568**, 022005, 2014. 79, 80, 81
- [111] **Werthamer, N. R.**, *et al.* *Physical Review*, **147**, 1966. 80
- [112] **Blatter, G.**, *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1994. 82
- [113] **Jiao, L.**, *et al.* *Phys. Rev. B*, **85**, 064513, 2012. 83
- [114] **Coh, S.**, *et al.* *Phys. Rev. B*, **93**, 245138, 2016. 85
- [115] **Lee, D.-H.** *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **9(1)**, 261–282, 2018.
- [116] **Chang, C.**, *et al.* *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **514**, 423 – 434, 2015. 85
- [117] **Iida, K.**, *et al.* *Applied Physics Reviews*, **5(3)**, 031304, 2018. 86
- [118] **Lee, S.**, *et al.* *Nature Materials*, **12**, 392 EP –, 2013. 86
- [119] **Nabeshima, F.**, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*, **56(2)**, 020308, 2017. 86, 92
- [120] **Haberkorn, N.**, *et al.* *Scripta Materialia*, **61(8)**, 821 – 824, 2009. 87

-
- [121] **Yoshimoto, T.**, *et al.* *Superconductor Science and Technology*, **25(10)**, 105013, 2012. 87
- [122] **Qiu, W.**, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8(12)**, 7891–7896, 2016. 89
- [123] **Miyata, Y.**, *et al.* *Nature Materials*, **14**, 775 EP –, 2015. 90
- [124] **Kawazoe, H.**, *et al.* *Journal of Applied Physics*, **76(12)**, 7935–7941, 1994. 90
- [125] **Nakajima, T.**, *et al.* *Phys. Rev. B*, **91**, 205125, 2015. 92
- [126] **Bishop, C. B.**, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 117201, 2016. 92
- [127] **Liu, L.**, *et al.* *Phys. Rev. B*, **91**, 134502, 2015. 92
- [128] **Okamoto, H., Tanner, L.** *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**, 371, 1990. 94
- [129] **Chen, L.**, *et al.* *Physica C: Superconductivity*, **471(17)**, 515 – 519, 2011. 98
- [130] **Verwey, E. J. W.** *Nature*, **144**, 327 EP –, 1939. 98
- [131] **Walz, F.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14(12)**, R285, 2002. 98
- [132] **Coey, J.** *Magnetism and Magnetic Materials*. Knovel Library. Cambridge University Press, 2010. 98
- [133] **Wolf, S. A.**, *et al.* *Science*, **294(5546)**, 1488–1495, 2001. 98
- [134] **Liu, X.**, *et al.* *Npj Quantum Materials*, **1**, 16027 EP –, 2016. 98
- [135] **Ale Crivillero, M. V.**, *et al.* *Materials Today: Proceedings*, In Press. 99, 100, 101, 102
- [136] **Margulies, D. T.**, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5162–5165, 1997. 101
- [137] **Kelm, K., Mader, W.** *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **631(12)**, 2383–2389, 2005. 111

Publicaciones

1. “*Microstructural control of the transport properties of β -FeSe films grown by sputtering*”, M.V. Ale Crivillero, M. L Amigó, N. Haberkorn, G. Nieva, and J. Guimpel. J. Appl. Phys. (2019). En prensa.
2. “*Electrical transport properties of FeSe/Fe₃O₄ bilayers*”, M.V. Ale Crivillero, N. Haberkorn, G. Nieva, J. Guimpel, Materials Today: Proceedings **14**, 1, (2019) 18-21.
3. “*Intrinsic pinning by naturally occurring correlated defects in FeSe_{1-x}Te_x superconductors*”, M. L .Amigó, M. V. Ale Crivillero, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel, J. Campo, F. Damay, F. Porcher, A. M. Condó and G. Nieva. Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 085010.
4. “*In plane vortex dynamic anisotropy in the iron deficient Fe_{1-y}Se superconductor*”, M. V. Ale Crivillero, M. L. Amigó, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel and G. Nieva, J. Low Temp. Phys. **179**, 1-2, (2015).
5. “*Influence of the Fe Concentration on the Superconducting Properties of Fe_{1-y}Se*”, M. L. Amigó, M. V. Ale Crivillero, D. G. Franco, J. Guimpel and G. Nieva, J. Low Temp. Phys. **179**, 15-20, (2015).
6. “*Vortex pinning by intrinsic correlated defects in Fe_{1-y}Se*”, M. L. Amigó, V. Ale Crivillero, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel and G. Nieva, J. Phys.: Conf. Ser. **507**, 012001, (2014).
7. “*Multiband character of β -FeSe: Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field*”, M. L. Amigó, V. Ale Crivillero, D. G. Franco and G. Nieva, J. Phys.: Conf. Ser. **568**, 022005, (2014).

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a las distintas instituciones nacionales de educación, ciencia y tecnología que materializan la apuesta del pueblo argentino por el conocimiento y que, en particular, hicieron posible este trabajo (CONICET, CNEA, IB, UNCUIYO, etc.). También debo agradecer la contribución de distintos organismos internacionales a mi formación profesional, al facilitar mi asistencia a cursos y congresos fuera de Argentina.

El sentimiento de gratitud que intento plasmar en estas líneas tiene como destinatario a todas las personas que voy a mencionar, pero también a muchas otras que por omisión o incluso por desconocimiento no están incluidas. Todos ellos tienen en común el haber contribuir de distintas maneras a la realización de este trabajo. Si bien hay un intento vago de ordenar estos nombres en categorías como “laboratorio”, “amigos” o “familia”, la verdad es que dicha clasificación no hace justicia a la complejidad de la realidad. En estos años he compartido tiempo con compañeros de trabajo que se han convertido en entrañables amigos y que, incluso, han hecho que la palabra familia cobre un nuevo significado.

Son muchas las razones para agradecerle a Julio. En particular, quisiera agradecerle la posibilidad que me dió para desarrollar, en un ambiente de investigación estimulante, una identidad propia. Mas allá del conocimiento en si mismo, lo que me llevo es una forma de pensar y de investigar. Muchas gracias. Espero con optimismo poder capitalizar dicho aprendizaje en el futuro.

En este camino, también ha sido fundamental el apoyo de otras personas que han colaborado directamente con el trabajo presentado: miembros de BT (Gladys, Lourdes, Nestor, Lucio y Diego), colaboradores del CAB (M. Sirena, L. Avilés, S. Suarez, H. Troiani y A. Tolley) y del INTI. Muchas gracias a todos.

Agradezco a los miembros del jurados por todas las inquietudes y correcciones, especialmente a Yanina Fasano por el detallado trabajo de revisión.

Quisiera agradecer profundamente a todas las personas que trabajan para que el laboratorio funcione: personal de limpieza, becarios, técnicos e investigadores. También al personal administrativo tanto de Gerencia, del IB como del CCT. En la vorágine del día a día, a veces cometemos el error de dar las cosas por sentadas.

Muchas gracias a todos los becarios con los que he compartido estos años (Lourdes,

Ana, Jazmín, Diana, Manu, Gonzalo, Lucio, Raúl, etc.). Los años pasan y algunos ya siguieron su camino, pero siempre es motivador ver a jóvenes talentosos trabajar con entusiasmo.

A mi querida amiga Lourdes, solo voy a molestarla siendo afectuosa. Sospecho que no sabe lo positiva que ha sido su influencia en esta tesis y en mi vida. Muchas gracias. Gracias también a Jorge por todo el apoyo y los consejos. También quiero agradecerle a Ana por comprenderme y animarme siempre. A jazmín por su calidez. A Nestor por las sesiones diarias de terapia científica.

A los amigos de la vida: Meli, Chars, Nei, Julia, Paula y Delia. Cuando me he sentido perdida, el mejor cable a tierra siempre ha sido mirarme a través de los ojos de mis queridos amigos. Gracias!

A todos mis familiares, muchas gracias por todo. Particularmente, a mis padres y hermanos por el amor y la comprensión. Gracias Mamá por tu amor incondicional. Muchas gracias Mariel y Juan Carlos Encina por tanto cariño.

Y por supuesto a Sergio, quien ha sido absolutamente fundamental. Gracias por siempre apoyarme y ayudarme a crecer. Gracias por ser mi hogar.